

**SÍNTESIS DE ESPUMAS DE GRAFENO QUIMICAMENTE REDUCIDO Y SU
APLICACIÓN COMO MATERIAL ADSORBENTE DE CRUDO EN AGUA**

**OSCAR JAVIER CASTRO PALMA
SERGIO ANDRÉS LESMES ALFONSO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

**SÍNTESIS DE ESPUMAS DE GRAFENO QUIMICAMENTE REDUCIDO Y SU
APLICACIÓN COMO MATERIAL ADSORBENTE DE CRUDO EN AGUA**

**OSCAR JAVIER CASTRO PALMA
SERGIO ANDRÉS LESMES ALFONSO**

Trabajo de grado como requisito para obtener el título de:
Ingeniero Químico

Director:
M.Sc. RAFAEL CABANZO HERNÁNDEZ
Físico

Codirector:
IVAN DARÍO GOMEZ ROBAYO
Químico.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2016**

Dedicatoria

A mis padres Napoleón y Flor Alba, por la formación inculcada.

A mis hermanos, en especial a Napoleón, por su presencia y apoyo.

A mi esposa Carolina, por su amor, apoyo e incondicionalidad.

A mi hijo Juan Manuel, por quien hago todo.

A la familia Quintero Correal, en especial a Jaime y María por su presencia.

A los amigos de mi pueblito (Julio y Rubén) que, aunque no están presentes y no saben que hago, siempre están cerca. A Juan C. Amezquita con quien siempre se discuten temas de gran contenido intelectual. A Sergio Lesmes, con quien se trabajó arduamente para plasmar este documento.

A Dios, por ayudarme en cuanto emprendo y hacerme entender.

Gracias

Oscar Javier Castro Palma

Dedicatoria

A mi madre y mi hermana por ser fuente de inspiración, por su lucha constante, apoyo incondicional y consejo. A mis familiares por su acompañamiento.

A mi director Rafael Cabanzo por su guía, confianza, tiempo y dedicación.

Al grupo de investigación LEAM por la oportunidad brindada.

A Rodolfo Martínez por su palabra y motivación siendo pilar en mi formación personal.

A Ivette Castiblanco por el camino emprendido, por su amor y la felicidad que consigo trae.

A mis amigos por ser partícipes de este sueño y llenar esta etapa de gratas experiencias y anécdotas inolvidables. De manera especial a Oscar Castro, Sofía Silva y Juan Carlos Gutiérrez.

Gracias.

Sergio Andrés Lesmes Alfonso

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos de manera especial al M.Sc. Rafael Cabanzo y Dr. Enrique Mejía por su disposición, acompañamiento y motivación durante el desarrollo de este trabajo.

A Iván Gómez por su colaboración, apoyo y coordinación. Al Laboratorio de Rayos X en cabeza del Dr. José Henao por su colaboración en la toma de los difractogramas. Al grupo de investigación GIFTEX en dirección del Dr. Cristian Blanco; y al profesional Manuel Fonseca por facilitar el uso del liofilizador. Al CICAT, que por medio del profesional Sergio Rincón nos permitió realizar los ensayos de fisisorción. Al Dr. Hermann Vargas de la Escuela de Ingeniería Eléctrica por su colaboración en las pruebas de conductividad y resistividad. A la profesional Lucia Novoa del laboratorio de instrumentación de la escuela de Química por su colaboración durante en el manejo del equipo UV-VIS. Al área de nanotecnología del SENA, que por medio del programa Tecnoparques nos permitió realizar las pruebas de Microscopía Electrónica de Barrido. A los integrantes del grupo de investigación LEAM, especialmente a Ximena Calderón por su esmerada colaboración en la disposición de equipos e implementos necesarios.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. MARCO TEÓRICO	19
1.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL GRAFENO.....	20
1.1.1 Propiedades electrónicas del grafeno.....	20
1.1.2 Propiedades ópticas.....	21
1.1.3 Propiedades mecánicas.....	22
1.1.4 Propiedades térmicas.. ..	22
1.1.5 Propiedades químicas.....	22
2. METODOLOGÍA	22
2.1 SÍNTESIS DE GRAFENO 3D	23
2.1.1 Selección del grafito.....	23
2.1.2 Síntesis del óxido de grafeno por mezcla H ₂ SO ₄ y KMnO ₄	23
2.1.3 Lavado del óxido de grafeno.	25
2.1.4 Aplicación de ultrasonido.....	25
2.1.5 Reducción del óxido de grafeno (prGO).....	26
2.1.6 Secado.	26
2.2 CARACTERIZACIÓN.....	26
2.2.1 Caracterización de estructura 3D de grafeno por Difracción de Rayos X (DRX).	27
2.2.2 Análisis por espectroscopia Raman del óxido de grafeno sin aplicar ultrasonido, óxido de grafeno con 60 segundos de aplicado ultrasonido y espuma de grafeno sintetizada con 30 segundos aplicado ultrasonido.....	27
2.2.3 Análisis estructural mediante Microscopia electrónica de barrido (SEM).	27
2.2.4 Análisis textural: adsorción de nitrógeno.	28
2.2.5 Conductividad eléctrica de las estructuras obtenidas.. ..	28
2.3 EVALUACIÓN DE ESFUERZO Y REMOCIÓN CONTAMINANTES.....	28
2.3.1 Pruebas de esfuerzo-deformación.....	28
2.3.2 Pruebas de remoción de crudo en agua.	29
3. RESULTADOS.....	30

3.1 SÍNTESIS DE ESPUMA DE GRAFENO	30
3.2 CARACTERIZACIÓN.....	31
3.2.1 Caracterización de estructura 3D de grafeno por Difracción de Rayos X (DRX).	31
3.2.2 Análisis por espectroscopia Raman.....	33
3.2.3 Análisis estructural mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	36
3.2.4 Análisis textural: isoterma de adsorción/desorción.. ..	37
3.2.5 Conductividad eléctrica de las estructuras obtenidas.. ..	38
3.3 EVALUACIÓN DE ESFUERZO Y REMOCIÓN CONTAMINANTES.....	39
3.3.1 Pruebas de esfuerzo deformación. . ..	39
3.3.2 Pruebas de remoción de crudo en agua. . ..	41
4. CONCLUSIONES	44
5. RECOMENDACIONES	45
BIBLIOGRAFÍA	46
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54
ANEXO	62

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Grafeno entre semiconductor y metal	20
Figura 2. Efecto Hall cuántico. La línea punteada muestra el comportamiento clásico esperado; línea completa muestra el comportamiento cuántico.	21
Figura 3. Metodología Propuesta.	22
Figura 4. Imágenes del montaje para tamizado del grafito con el fin de impedir presencia de material particulado en el aire, ya que estas partículas afectan la vía aérea.....	23
Figura 5. Procedimiento de síntesis del óxido de grafeno. (a) y (b) Mezcla inicial: reacción con baño frío a 5°C. (c) Retiro del baño frío y aumento temperatura a 50°C. (d) Mezcla final: eliminación exceso agente reductor e hidrolizado.	24
Figura 6 (a) Mezcla ácida del óxido de grafeno decantado. (b) Dispersión acuosa del óxido de grafeno previo y posterior a la centrifugación.	25
Figura 7. a) Alícuota de la dispersión acuosa de óxido de grafeno. (b) óxido de grafeno reducido termicamente. (c) Aplicación de ultrasonido a la dispersión de óxido de grafeno (GO).	26
Figura 8. (a) Dispersión acuosa de óxido de grafeno. (b) Montaje para reducción óxido de grafeno. (c) Óxido de grafeno parcialmente reducido (prGO).	26
Figura 9 Estructuras 3D de grafeno.	30
Figura 10. Esquema formación de la espuma.	31
Figura 11. Difractograma de la espuma de grafeno con 30 segundos de ultrasonido aplicado.....	32
Figura 12. Espectros Raman óxido de grafeno sin aplicar ultrasonido (Blanco) y oxido de grafeno al que se le aplico ultrasonido durante 60´.	33
Figura 13. Espectros Raman de óxido de grafeno al que se le aplico ultrasonido durante 60´ (Ultra60´m) y espuma de grafeno.	35

Figura 14. Imágenes SEM de la espuma de grafeno con nivel de magnificación de a) 322 μm , b) 50 μm , c) 32.5 μm , d) 14.4 μm , y e) esquema crecimiento de la estructura durante la síntesis.....	36
Figura 15. Reporte software Prosuite de elementos en la superficie.	37
Figura 16. a) Isotherma adsorción-desorción, b) Distribución de volumen de poros (BJH).....	37
Figura 17. Estudio esfuerzo – deformación de las espumas de grafeno. a) 10 segundo aplicación ultrasonido. b) 20 segundos aplicación ultrasonido.	39
Figura 17. (Continuación fig. 17) c) 30 segundos aplicación ultrasonido. d) 40 segundos aplicación ultrasonido.	40
Figura 18. Diagrama Esfuerzo vs compresión para la espuma de 30 segundos de ultrasonido.	41

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Tiempo de aplicación de ultrasonido y densidades.	30
Tabla 2. Parámetros ecuación Scherrer y tamaño de cristalito calculado.	33
Tabla 3. Posición, intensidad y áreas de los picos correspondientes a la gráfica 12.	34
Tabla 4. Relación de intensidad de la banda D y banda G.....	35
Tabla 5. Posición, intensidad y áreas de los picos correspondientes a la gráfica de la figura 13.	36
Tabla 6. Parámetros medidos con equipo Automatic RCL Meter PM6303A	38
Tabla 7. Módulo de elasticidad de las espumas con tiempo de ultrasonido variado.	40
Tabla 8. Concentración de emulsiones.	42

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. BREVE HISTORIA DE LAS NANOPARTÍCULAS	62
ANEXO B. MÉTODOS DE SINTESIS DEL GRAFENO.....	65
ANEXO C. REACTIVOS	70
ANEXO D. PARAMETROS EQUIPOS	71
ANEXO E. PARAMETROS OBTENIDOS POR PRUEBA ADSORCION DE N ₂	73
ANEXO F. CAPACIDAD RESISTENCIA AL ESFUERZO DE LA ESPUMA DE GRAFENO	74
ANEXO G. EMULSIÓN DE CRUDO EN AGUA.....	75
ANEXO H. ABSORBANCIA DE EMULSIONES Y CURVA DE CALIBRACIÓN	76
ANEXO I. PRUEBAS DE REMOCIÓN DE CRUDO, ACEITE COLOREADO Y SOLUCIÓN DE ANARANJADO DE METILO.....	77

RESUMEN

TÍTULO: Síntesis de espuma de grafeno químicamente reducido y su aplicación como material adsorbente de crudo en agua. *

AUTORES: Oscar Javier Castro Palma y Sergio Andrés Lesmes Alfonso **

PALABRAS CLAVES: óxido de grafeno, espuma de grafeno, ultrasonido, espectroscopia Raman, remoción de crudo en agua.

DESCRIPCIÓN:

Se sintetizó espuma de grafeno oxidando grafito con H_2SO_4 y $KMnO_4$, aplicando ultrasonido al óxido durante tiempos cortos, reduciendo con L-ácido ascórbico, congelando en refrigerador convencional el hidrogel formado durante la reducción y liofilizando. La espuma de grafeno fue caracterizada por difracción de Rayos X, espectroscopia Raman, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis textural por adsorción - desorción de Nitrógeno.

La caracterización de la espuma confirmó que es un material de grafeno. El análisis textural mostró que en el material hay microporos y mesoporos, con agregados no rígidos. La espuma de grafeno sintetizada logró una densidad de 35 mg/mL y se utilizó para remover crudo en agua. La remoción fue cuantificada por espectroscopia UV-VIS. También se realizaron pruebas cualitativas en la remoción de aceite coloreado con color marrón a la grasa y eliminando naranja de metilo de una solución acuosa. La espuma de grafeno removió eficientemente el crudo, aceite coloreado y naranja de metilo de las soluciones.

La espuma de grafeno fue sometida a múltiples esfuerzos para evaluar su resistencia y compresión, llegando a soportar hasta 8000 veces su peso antes de llegar al límite de ruptura, y desde 300 veces su peso para generar el primer cambio en su elongación. Su conductividad eléctrica llegó a 276,79 S/m.

*Trabajo de Grado.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: M.Sc . Rafael Cabanzo Hernández. Codirector: Químico Iván Darío Gómez Robayo.

ABSTRACT

TITLE: Synthesis of chemically reduced graphene foam and its application as adsorbent crude material in water.*

AUTHORS: Oscar Javier Castro Palma y Sergio Andrés Lesmes Alfonso. **

KEYWORDS: graphene oxide, graphene foam, ultrasound, Raman spectroscopy, removal of oil in water.

DESCRIPCIÓN:

It was synthesized foam graphene oxidizing graphite with H_2SO_4 and $KMnO_4$, applying ultrasound for short times, reducing L-ascorbic acid, freezing in the conventional refrigerator hydrogel formed during reduction and freeze-drying. The foam was characterized by x-ray diffraction, Raman spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) and textural analysis by Nitrogen adsorption-desorption

The characterization of the foam confirm that it is a graphene material. Textural analysis showed that the material have micropores and mesopores, with no rigid aggregates. Foam graphene synthesized had a density of 35 mg/mL and was used to remove oil in water. The stripping was quantified by UV-VIS spectroscopy. Also qualitative tests were performed in the removal of oil colored with brown from the grease and removing the methyl orange aqueous solution. Graphene foam efficiently removed the oil, colored oil and methyl orange solutions.

Graphene foam was subjected to multiple efforts to assess their resistance and compression, reaching support up to 8000 times its weight before reaching the limit of rupture, and from 300 times its weight to generate the first change in its elongation. Its electrical conductivity reached 276.79 S/m.

*Thesis Degree

**Physicochemical Engineering Department. Chemical Engineering School.

Advisor: M. Sc. Rafael Cabanzo Hernández. Co-Advisor: Chemical. Ivan Dario Gómez Robayo.

INTRODUCCIÓN

El carbono posee un conjunto de estructuras alotrópicas con propiedades diferentes, algunas conocidas desde la antigüedad (diamante y grafito), y otras descubiertas hace tres décadas (fullerenos y nanotubos). La forma bidimensional del carbono, llamada grafeno, fue obtenida experimentalmente por primera vez en el año 2004 por el equipo conformado por A. K. Geim y K. S. Novoselov, lo que los hizo acreedores al premio Nobel de Física en 2010 [1, 2]. El grafeno es el componente estructural básico de todos los demás elementos gráficos como nanotubos y fullerenos. El aspecto innovador de los materiales carbonosos de escala nanométrica se debe a que exhibe las siguientes propiedades [3]:

- Habilidad para trabajar a escala molecular, átomo a átomo. Esto permite crear grandes estructuras con nueva organización molecular.
- Simetría única que determina sus potenciales aplicaciones en electrónica, almacenamiento de energía, sensores o biomedicina.
- Son materiales de “base”, utilizados para la síntesis de nanoestructuras vía autoensamblado.

Los primeros métodos empleados para la síntesis del grafeno involucran procedimientos con riesgos potenciales y altos tiempos de reacción [4]. Actualmente, el método de Hummers es el más empleado, el cual inicia por la preparación del óxido de grafeno (GO). Este GO fue preparado por primera vez por Brodie en 1859. Con el método de Hummers el GO se obtiene a partir de una mezcla anhídrida de ácido sulfúrico, nitrato de sodio y permanganato de potasio.

Investigadores desarrollaron un método optimizado para la preparación del GO. Ellos descubrieron que excluyendo el NaNO_3 , y llevando a cabo la reacción en una mezcla 9:1 de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, es posible mejorar la eficiencia del proceso oxidativo

en comparación con el método de Hummers. Esta novedosa ruta proporciona GO con menos defectos estructurales en la red de carbono y supone una vía importante para la producción masiva de GO [5].

En la posterior reducción del GO a grafeno se han estudiado métodos térmicos [6] con diferentes atmosferas inertes o reductoras [7] y agentes químicos. Los primeros trabajos en este tema fueron realizados por Rouff et al [8], quienes usaron hidracina, y aunque los resultados fueron prometedores, no se puede dejar atrás el hecho de que la hidracina es altamente tóxica. Por lo tanto se han estudiado métodos de reducción amigables ambientalmente, entre los cuales se tiene como agente reductor a: ácido cítrico, ácido ascórbico, ácido salicílico, ácido cafeico y borohidruro de sodio [9]. El grafeno reducido con ácido ascórbico tiene los valores más altos de conductividad eléctrica, lo que indica restauración de conjugación en la estructura [9,10].

En vista de las innumerables aplicaciones que ofrece el grafeno, existe la necesidad de mejorar y optimizar tanto la síntesis como la creación de estructuras que puedan posteriormente ser de una fácil reproducción industrial. Es por esto que se están realizando trabajos en la creación de estructuras tridimensionales de grafeno. Para la creación de estas estructuras se han utilizado diferentes matrices como soporte, al igual que diferentes rutas de síntesis, uno de los resultados es un aerogel de grafeno con densidad de hasta 30mg/cm^3 [3, 11]. Aún con estos resultados sigue siendo un desafío la creación de las estructuras 3D de grafeno, que puedan tener una aplicación directa en la remediación ambiental.

Existen muchos tipos de materiales utilizados como adsorbentes para el tratamiento de aguas, tales como carbón activado, alúmina [12], gel de sílice [13], y materiales poliméricos [14]. Día tras día, el agua potable es contaminada con fuentes peligrosas debido a su naturaleza carcinógena y altamente tóxica [15]. Con el fin de purificar el agua contaminada se han desarrollado diversos métodos tales como la

adsorción, la precipitación, ósmosis inversa, intercambio iónico, entre otros [16, 17, 18, 19]. De estos métodos, la adsorción es una forma rápida, de bajo costo y ampliamente utilizada. Su bajo costo y eficiencia le asignan un carácter de interesantes en la investigación.

El grafeno, material con excelentes propiedades de adsorción y gran área específica (2630 m²/g) [20], se espera ofrezca buenos resultados como agente adsorbente. Sin embargo, las nanoláminas de grafeno tienden a agregarse y volver a apilarse entre sí debido a las fuertes interacciones hidrofóbicas, interacciones π - π y las fuerzas de van der Waals entre capas intermedias [21]. En la actualidad se ha evaluado una serie de laboriosas estrategias para prevenir dicha agregación, métodos que incluyen espaciadores (tensoactivos, nanopartículas, polímeros) [22, 23, 24], crecimiento de planilla asistida [17] y arrugado de hojas de grafeno [18]. No obstante las macroestructuras de grafeno 3D, tales como aerogeles [22], e hidrogeles [25], también pueden evitar el apilamiento. Las macroestructuras 3D a base de grafeno no solo conservan la gran área superficial, también permiten una estructura altamente porosa.

El objetivo del presente trabajo es encontrar una nueva ruta para la elaboración de la estructura tridimensional de grafeno que tenga la capacidad de adsorber crudo en agua. Utilizando una ruta que involucre el uso de H₂SO₄, KMnO₄, y ácido ascórbico, como reactivos. Un cuidadoso manejo de temperaturas en la reducción, posterior descenso de temperatura (congelación) y finalmente liofilización. El aspecto innovador en la ruta será la aplicación de tiempos cortos de ultrasonido que modificarán la estructura 3D de grafeno.

1. MARCO TEÓRICO

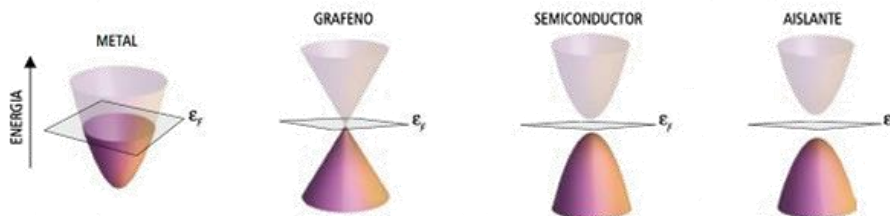
El gran número de aplicaciones que ofrece el grafeno se deben a sus peculiares propiedades físicas y químicas.

1.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL GRAFENO.

1.1.1 Propiedades electrónicas del grafeno. La estructura del grafeno está constituida por enlaces covalentes con hibridación sp^2 entre átomos de carbono formando una estructura hexagonal. Cada átomo de carbono está unido a otros tres, y el electrón de valencia sobrante está perpendicular al plano de los orbitales sp^2 , originando orbitales π donde se alojan los electrones deslocalizados que dan en gran medida las propiedades electrónicas del grafeno [26].

El carbón es un mal conductor, sin embargo el grafeno presenta propiedades intermedias entre los metales y semimetales (figura 1). Se comporta como semiconductor gap superficial con banda cero, lo que le da una elevada movilidad electrónica ($200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [26].

Figura 1. Grafeno entre semiconductor y metal

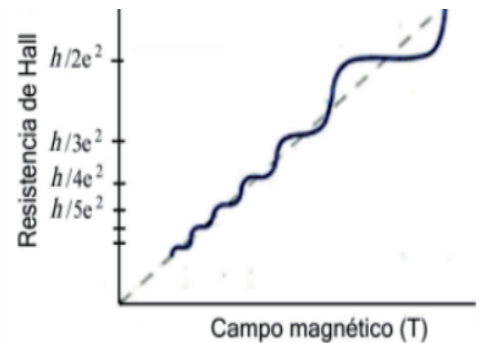


Fuente González C. (2010).

Otra particularidad de estos electrones deslocalizados es su comportamiento como fermiones de Dirac sin masa. El origen de estas partículas se debe a la interacción de los electrones del carbono con el potencial periódico dado por la estructura de panal del grafeno, produciendo cuasipartículas que, a bajas energías, se describen exactamente por la ecuación Dirac. La evidencia de esto se da al observar el efecto Hall cuántico anómalo [26].

El efecto Hall es la aparición de una diferencia de potencial eléctrico (voltaje Hall) en un conductor por el que circula corriente, en presencia de un campo magnético perpendicular al movimiento de las cargas. Se genera un campo eléctrico al interior del conductor (campo Hall) que es perpendicular al movimiento de las cargas y al campo magnético aplicado. Lo que se observa en el grafeno es la cuantización del voltaje Hall en una fracción en lugar de un entero [27] (figura 2).

Figura 2. Efecto Hall cuántico. La línea punteada muestra el comportamiento clásico esperado; línea completa muestra el comportamiento cuántico.



Fuente: (González, C. 2010).

1.1.2 Propiedades ópticas. El grafeno exhibe particulares propiedades ópticas, ya que absorbe un 2.3% de luz incidente en un amplio espectro de longitudes de onda. Tiene un máximo de absorbancia aproximado a 270 nm (región UV), dándole transiciones electrónicas entre estados π y π^* [27].

Otra propiedad peculiar es que derivados del grafeno pueden exhibir fotoluminiscencia mediante la inducción de un gap de banda adecuado. Esto se ha logrado con la producción de puntos cuánticos y funcionalización covalente del grafeno [26].

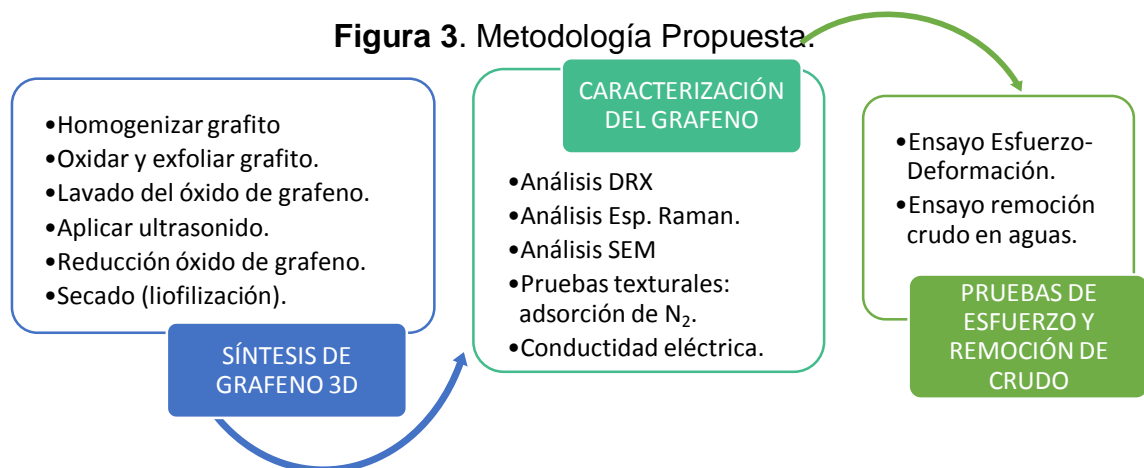
1.1.3 Propiedades mecánicas. El grafeno presenta propiedades mecánicas superiores a otros materiales. Se han reportado valores del módulo de Young del orden de 1 TPa y resistencias a la tracción alrededor de 130 GPa para deformaciones de 0.25% [27].

1.1.4 Propiedades térmicas. Las estructuras de carbón con hibridación sp^2 tienen elevadas conductividades térmicas, atribuidas a sus fuertes enlaces covalentes y a la dispersión de fotones. Para los nanotubos de carbono se reportan valores de $3500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [27].

1.1.5 Propiedades químicas. El grafeno es anisótropo al igual que otras estructuras de carbono con hibridación sp^2 , con planos basales inertes y bordes muy reactivos, dado por la nube π . Siendo susceptible a la oxidación como ocurre con los materiales grafiticos. Generalmente el óxido de grafeno (GO) es una de las etapas en muchas síntesis de grafeno [27].

2. METODOLOGÍA

La figura 3 describe las actividades realizadas para la síntesis, caracterización y evaluación de la estructura 3D de grafeno.



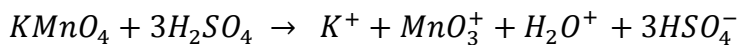
2.1 SÍNTESIS DE GRAFENO 3D

2.1.1 Selección del grafito. Se empleó grafito en hojuelas, previamente caracterizado en trabajo de Gómez R [28]. El material fue tamizado como muestra la figura 4 previo a ser sometido al proceso oxidativo para trabajar con una distribución de tamaño menor a 38 μm .

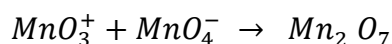


Figura 4. Imágenes del montaje para tamizado del grafito con el fin de impedir presencia del material particulado en el aire, ya que estas partículas afectan la vía aérea.

2.1.2 Síntesis del óxido de grafeno por mezcla H_2SO_4 y KMnO_4 . Inicialmente se realizó ensayo con método estandarizado del método modificado de Hummers realizado por Gómez R [28]. Sin embargo, los resultados de esta ruta para obtener la espuma de grafeno no fueron satisfactorios. Se decidió utilizar mezcla H_2SO_4 y KMnO_4 que oxida y aumenta la distancia interlamilar entre las capas de grafito [29, 30]. Los volúmenes de reactivos (H_2SO_4 , KMnO_4) utilizados siguieron las proporciones indicadas en el trabajo de Yang H. et al [31]. Es muy importante no exceder los 55°C de temperatura, ya que la mezcla (H_2SO_4 , KMnO_4) se hace explosiva por la presencia de la especie oxidante activa (Mn_2O_7 de color marrón). Esta especie también reacciona violentamente cuando se encuentra en contacto de compuestos orgánicos. La ecuación 1 indica la formación de la especie oxidante activa [10].

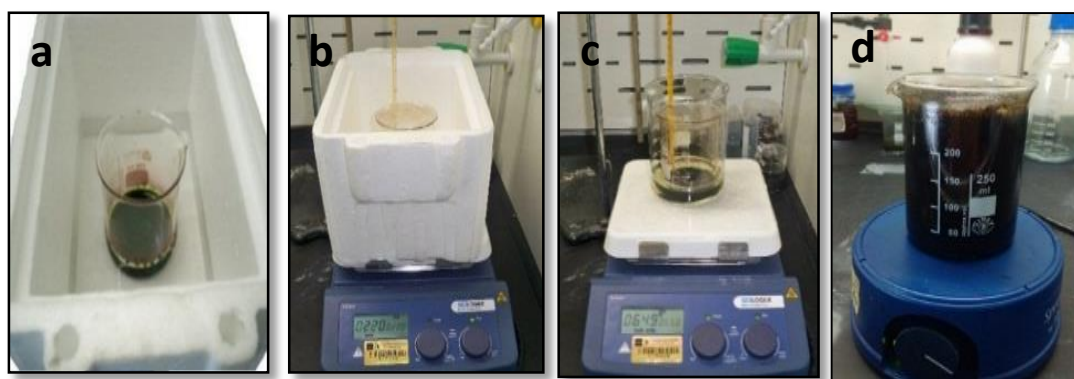


Ecuación 1.



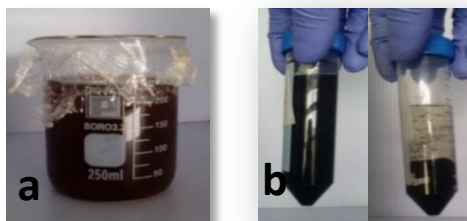
En un vaso de precipitado de 250 mL se agregó 1 gramo de grafito (<math><38\ \mu\text{m}</math>) en 60 mL de H_2SO_4 concentrado que previamente fue refrigerado ($\approx 2^\circ\text{C}$). El vaso de precipitado se colocó dentro de un baño frío (figura 5a) garantizando que la temperatura no exceda los 5°C . Se adicionaron 3 g de KMnO_4 , teniendo cuidado de agregar 0.5 g/min con agitación de 1000 rpm. Durante 2 horas se mantuvieron estas condiciones, iniciando la toma del tiempo al terminar de adicionar los 3 g de KMnO_4 . Terminadas las 2 horas se retiró el baño frío y se incrementó la temperatura hasta 50°C (figura 5c) manteniendo la agitación durante 6 horas. Finalizado el tiempo, se enfrió a temperatura ambiente, se adicionó gota a gota H_2O_2 al 30% manteniendo agitación (≈ 500 rpm) hasta cesar burbujeo; esto con el fin de reducir el agente oxidante residual. Finalmente se llevó a volumen aproximado de 250 mL (figura 5d) con agua destilada, lo que provocó que se aumente la temperatura. Se dejó reposar por 24 horas.

Figura 5. Procedimiento de síntesis del óxido de grafeno. (a) y (b) Mezcla inicial: reacción con baño frío a 5°C . (c) Retiro del baño frío y aumento temperatura a 50°C . (d) Mezcla final: eliminación exceso agente reductor e hidrolizado.



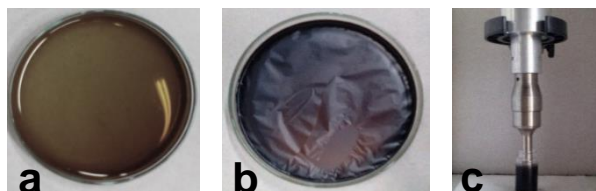
2.1.3 Lavado del óxido de grafeno. Se decantó la solución anterior (figura 6a), se llevó a un volumen de 150 mL con agua destilada. La solución se transfirió a 6 tubos de centrifuga, adicionando agua destilada a cada tubo hasta llegar a un volumen de 45 mL (figura 6b). Se centrifugó durante 20 minutos a 6000 rpm. Pasados los 20 minutos se decantó cada tubo, agregando nuevamente agua destilada. Se agitó con ayuda de un vortex (230 rpm) para separar el sedimento y centrifugar nuevamente. En total se realizaron 8 lavados, utilizando en los dos últimos agua desionizada. Finalmente se midió el pH para verificar que se encontrara neutro. El producto contenido en lo tubos se transfirió a un beaker de 250 ml, adicionando agua hasta completar volumen aproximado de 250 mL.

Figura 6 (a) Mezcla ácida del óxido de grafeno decantado. (b) Dispersión acuosa del óxido de grafeno previo y posterior a la centrifugación.



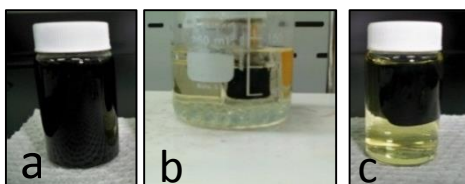
2.1.4 Aplicación de ultrasonido. Se calculó la concentración de la solución anterior tomando una alícuota y secando en estufa (figura 7a, 7b). Posterior a esto se condicionó hasta lograr una concentración de 4 mg/mL. Se tomó alícuota de 20 mL para aplicar ultrasonido (figura 7 c). Según lo reportado por Gómez R. [28]. La aplicación de ultrasonido ayuda a la conversión de óxido de grafito a óxido de grafeno. Se estudió el efecto del tiempo de aplicación del ultrasonido. Por lo tanto se hicieron 7 ensayos. Un blanco (muestra sin aplicar ultrasonido) y seis restantes con 10, 20, 30, 40, 50 y 60 segundos, a cada alícuota respectivamente. El equipo y parámetros del ultrasonido se encuentran en el anexo D.

Figura 7. a) Alícuota de la dispersión acuosa de óxido de grafeno. (b) óxido de grafeno reducido térmicamente. (c) Aplicación de ultrasonido a la dispersión de óxido de grafeno (GO).



2.1.5 Reducción del óxido de grafeno (prGO). En cada uno de los 7 ensayos se le adicionó L-ácido ascórbico como agente reductor, teniendo en cuenta una relación 1:2 del GO respecto al L-ácido ascórbico. Cada tubo contenía una alícuota de 20 mL y su concentración correspondía a 4 mg/mL. Se adicionó 160 mg de L-ácido ascórbico. Fue cerrado el tubo y agitado vigorosamente (figura 8a). Posterior a esto se introdujo en baño de aceite a temperatura de 95°C. Se mantuvo esta temperatura por 60 minutos (figura 8c). Al finalizar los 60 minutos se enfrió a temperatura ambiente, se lavó el sólido obtenido con agua desionizada 5 veces, se completó nuevamente el volumen con agua desionizada y se congeló en nevera convencional (temperatura refrigerador $\approx -10^{\circ}\text{C}$) por 2 horas.

Figura 8. (a) Dispersión acuosa de óxido de grafeno. (b) Montaje para reducción óxido de grafeno. (c) Óxido de grafeno parcialmente reducido (prGO).



2.1.6 Secado. Previamente se intentó realizar secado en estufa a 60 °C como lo sugería Yang et al [31], además de otras temperaturas inferiores. No obstante la estructura obtenida no tenía las propiedades mecánicas buscadas. El secado se hizo por liofilización durante un tiempo de 24 horas en un equipo marca Labconco a 0.07mBar y -80°C.

2.2.1 Caracterización de estructura 3D de grafeno por Difracción de Rayos X (DRX). Después de la síntesis se realizó la caracterización de la espuma de grafeno por Difracción de rayos-X para confirmar la fase correspondiente al grafeno. Se seleccionó para el análisis la espuma a la cual se le aplicó 30 segundos de ultrasonido. La muestra fue pulverizada en un mortero de ágata y montada en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. Las características del equipo y los parámetros se encuentran en el anexo D.

2.2.2 Análisis por espectroscopia Raman del óxido de grafeno sin aplicar ultrasonido, óxido de grafeno con 60 segundos de aplicado ultrasonido y espuma de grafeno sintetizada con 30 segundos aplicado ultrasonido. La espectroscopia Raman se utilizó por ser una técnica versátil en la identificación y caracterización de estructuras a base de carbono. El equipo y parámetros para la espectroscopia Raman se describen en el anexo D.

El tratamiento de la muestra para la obtención del espectro Raman, tanto del óxido de grafeno sin aplicar ultrasonido como para el que se aplicó ultrasonido, consistió en colocar tres gotas de cada dispersión en láminas de cuarzo y dejar secar a temperatura ambiente para hacer la toma del espectro Raman al sólido depositado. A la espuma de grafeno no fue necesario realizar tratamiento.

2.2.3 Análisis estructural mediante Microscopia electrónica de barrido (SEM). Para el análisis se seleccionó la espuma de grafeno a la que se le aplicó 30 segundos de ultrasonido durante la síntesis. Se retiró una capa de grosor aproximado de 2 mm para ser soportado en un portamuestra y realizó un análisis de la morfología a diferentes valores de magnificación, además de la distribución de elementos presentes en la superficie. Las características del equipo y parámetros se encuentran en el anexo D.

2.2.4 Análisis textural: adsorción de nitrógeno. Las propiedades texturales del sólido como: área específica BET (Brunauer, Emmet & Teller), volumen de poro (Vp) y tamaño de poro (Dp), se midieron en base a isothermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas en un equipo 3Flex micromeritics. Las muestras fueron previamente desgasificadas en vacío a 80°C por 12 horas. El análisis se realizó a -196.59°C utilizando una masa de 0.1965g perteneciente a la espuma de grafeno que se le aplicó 30 segundos de ultrasonido durante la síntesis.

2.2.5 Conductividad eléctrica de las estructuras obtenidas. La conductividad eléctrica que tengan las estructuras del grafeno sintetizado dependerá del tipo de reducción que se realice (térmica o química) y del agente reductor que se emplee en la reducción química [9, 10]. Aunque se utilizó un solo agente reductor (L-A.A.); la conductividad puede ser diferente para las distintas espumas de grafeno por efecto del tiempo de aplicación del ultrasonido durante la síntesis. La conductividad fue determinada calculando la inversa de la resistividad, y está se obtuvo midiendo la resistencia de las espumas de grafeno comprimidas utilizando un puente RLC Meter marca Fluke PM6303A Automatic.

2.3 EVALUACIÓN DE ESFUERZO Y REMOCIÓN CONTAMINANTES

2.3.1 Pruebas de esfuerzo-deformación. Las espumas de grafeno con 10, 20, 30, 40, 50 y 60 segundos de ultrasonido aplicado durante la síntesis, fueron sometidas a un esfuerzo y fue medida la compresión debida al mismo. El montaje se hizo utilizando un calibrador vernier, del cual colgaba un recipiente para albergar masa, esta se fue incrementando y se podía medir fácilmente el cambio en la altura de la espuma de grafeno debida a la compresión por el esfuerzo que hace la masa adicionada. El calibrador vernier cuenta con una escala mínima de 0.05 mm. La masa fue reportada utilizando una balanza analítica con seis cifras significativas.

2.3.2 Pruebas de remoción de crudo en agua. Se prepararon emulsiones de crudo en agua partiendo de un crudo ligero de 36.5°API y agua destilada, tomando 49mL y 1mL respectivamente, mezclando las dos fases a 2000 rpm durante 6 horas. El crudo utilizado provenía de Campo Escuela Colorado, pozo 25. En el anexo G se encuentra el registro fotográfico de la emulsión preparada.

Las pruebas de remoción de crudo fueron realizadas a temperatura ambiente, usando vasos de 25 mL con volúmenes ocupados de 6 mL c/u. y 5 diferentes concentraciones de crudo emulsificado. Se determinó la concentración de la emulsión mediante espectroscopia UV-VIS utilizando un estándar interno (1 ml solución acetona 130 ppm) afín a la matriz. Determinada la concentración de la emulsión patrón, se tomaron alícuotas para preparar emulsiones con diferente concentración. Paso seguido se midió la adsorbancia de cada una.

Se seleccionó la espuma de grafeno (0.071mg) con 30 segundos de ultrasonido aplicado durante la síntesis para hacer la prueba de remoción en las distintas emulsiones preparadas. Para todos los ensayos se utilizó la misma espuma. Se adicionó la espuma de grafeno por un tiempo de cinco minutos, iniciando con la emulsión de concentración más baja. Pasado los cinco minutos se extrae la espuma, se adiciona a la siguiente emulsión y se repite el procedimiento. Posterior a esto se midió nuevamente la adsorbancia. La adsorbancia fue medida con un espectrómetro UV-Vis de marca Recording Spectrometer UV-2401pc Shimadzu. También se realizaron pruebas cualitativas de remoción de aceite mineral coloreado con colorante marrón a la grasa y solución acuosa de naranja de metilo. Un procedimiento similar fue realizado por Franco et al. (2014). Utilizando nanopartículas de sílice y Zeolita 13X.

3. RESULTADOS

3.1 SÍNTESIS DE ESPUMA DE GRAFENO

La aplicación de ultrasonido a la dispersión de óxido de grafeno en la etapa de síntesis permitió obtener espumas de grafeno. En la figura 9 se observan las diferentes morfologías logradas y en la tabla 1 se encuentran los tiempos respectivos de aplicación de ultrasonido con las densidades de las espumas.

Se puede apreciar una morfología diferente en cada una de ellas, la más destacada es del “blanco”, aquella a la cual no se le aplicó ultrasonido (figura 9a). Está es una estructura que se fragmenta fácilmente. Las otras estructuras mantienen buena adhesión.

Figura 9 Estructuras 3D de grafeno.

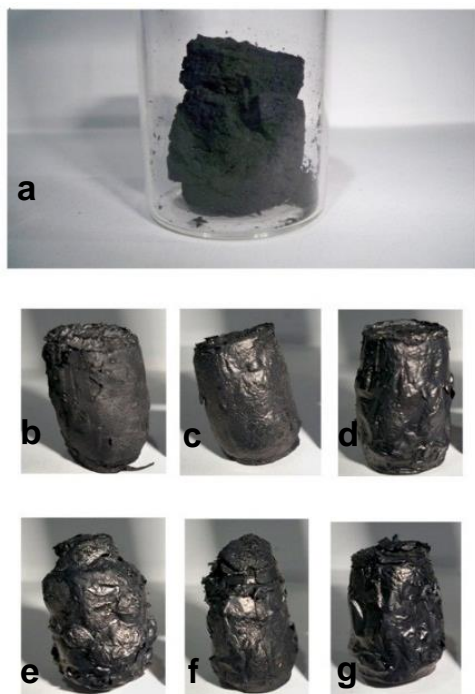


Tabla 1. Tiempo de aplicación de ultrasonido y densidades.

Figura	Tiempo	
	Ultrasonido (segundos)	Densidad (mg/mL)
a	0 (Blanco)	-----
b	10	34.5
c	20	35.3
d	30	35.2
e	40	34.3
f	50	34.8
g	60	35.2

Las densidades reportadas en la tabla 1 fueron calculadas tomando tres diámetros, tres alturas, sacando un promedio, obteniendo el volumen del cilindro, y pesando la espuma.

Durante la etapa de reducción se eliminaron grupos oxigenados que dieron paso a un acercamiento efectivo de las hojas de grafeno y durante la etapa de congelamiento ocurrió el cerramiento de algunas hojas de grafeno formando nanotubos que conectaron las hojas en la estructura (figura 10).

Figura 10. Esquema formación de la espuma.



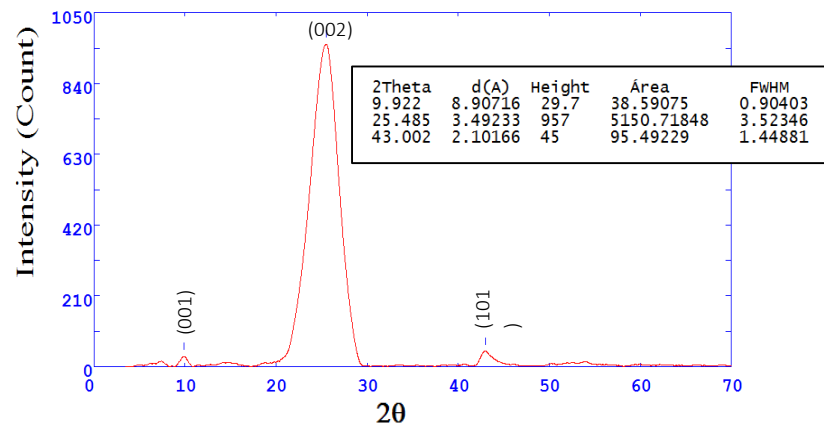
Fuente: Yang, H., et al. (2015)

Fuente: Jiang & Chen, (2013)

3.2 CARACTERIZACIÓN.

3.2.1 Caracterización de estructura 3D de grafeno por Difracción de Rayos X (DRX). El perfil de difracción de la espuma de grafeno fue tratado con el software PowderX, lográndose la figura 11. Según Faal Nazari et al, (2016), dependiendo del método de síntesis, el grafeno puede presentar una señal característica a 26.19° 2Theta. Rojas, H. (2012), reporta dos señales características a 26° y 43° 2Theta. En la figura 11 se observan los picos de difracción a 25.5° y 43° 2Theta confirmando la presencia de grafeno. En la posición 9.9° 2Theta se encuentra otra señal atribuida a la fase del óxido [28, 33, 34]. Es natural que se encuentre aun óxido sin reducir, ya que durante la síntesis es necesario que el material se encuentre parcialmente reducido para que se mantenga una interacción entre las capas de grafeno y permita crear la estructura de la espuma.

Figura 11. Difractograma de la espuma de grafeno con 30 segundos de ultrasonido aplicado.



Se calculó el tamaño del cristalito utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación 2).

$$L = \frac{k\lambda}{FWHM(S)\cos\theta} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$FWHM(S) = FWHM(M) - FWHM(I) \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde “k” es un valor constante (≈ 0.9) conocido como factor de forma, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada ($\text{Cu} = 1.540598 \text{ \AA}$), FWHM (S), FWHM (M), FWHM (I) es la anchura media del pico de difracción de la muestra, anchura media del pico de difracción de la muestra medido y anchura media del pico de difracción instrumental, respectivamente. El FWHM (M) se obtiene a partir del difractograma y el FWHM (I) es un parámetro instrumental obtenido a partir del perfil de difracción experimental del material de referencia certificado, proporcionado por la ecuación 4.

Ecuación 4

$$FWHM(I) = 5.397782 * 10^{-2} - 5.070578 * 10^{-4} * (2\theta) + 7.373146 * 10^{-6} * (2\theta)^2$$

En la tabla 2 se reportan los datos para introducir en la ecuación 2 y el valor correspondiente al tamaño del cristalito calculado.

Tabla 2. Parámetros ecuación Scherrer y tamaño de cristalito calculado.

FWHM*(θ)	FWHM(rad)	2 θ	θ	Cos(θ)	λ (nm)	L (nm)
3.4806	0.0607	25.4850	12.7425	0.9845	0.1541	2.3183

*Valor corregido con la ecuación 4.

3.2.2 Análisis por espectroscopia Raman. La figura 12 muestra los espectros Raman del óxido grafeno sin aplicar ultrasonido (Blanco) y óxido de grafeno al que se le ha aplicado ultrasonido durante 60 segundos (ultra60'). Se pueden observar las dos bandas distintivas D y G. La banda G se encuentra alrededor de 1582 cm^{-1} y está presente en el grafeno, óxido de grafeno y nanotubos de carbono, atribuida a la hibridación sp^2 [36]. La banda D se encuentra alrededor de 1344 cm^{-1} , y conocida como banda de defectos; se presenta con una intensidad cercana a la intensidad de la banda G en el óxido de grafeno, esta banda casi no se observa en el grafeno y no se encuentra en el grafito. Por lo tanto, la intensidad de la banda D puede ser un indicativo del grado de oxidación o presencia de carbonos con hibridación sp^3 . En la figura 12 también se puede observar una pequeña banda alrededor de 1166 cm^{-1} , esta banda es conocida como banda T y representa vibraciones transversales al plano del cristal [39].

Figura 12. Espectros Raman óxido de grafeno sin aplicar ultrasonido (Blanco) y óxido de grafeno al que se le aplico ultrasonido durante 60'.

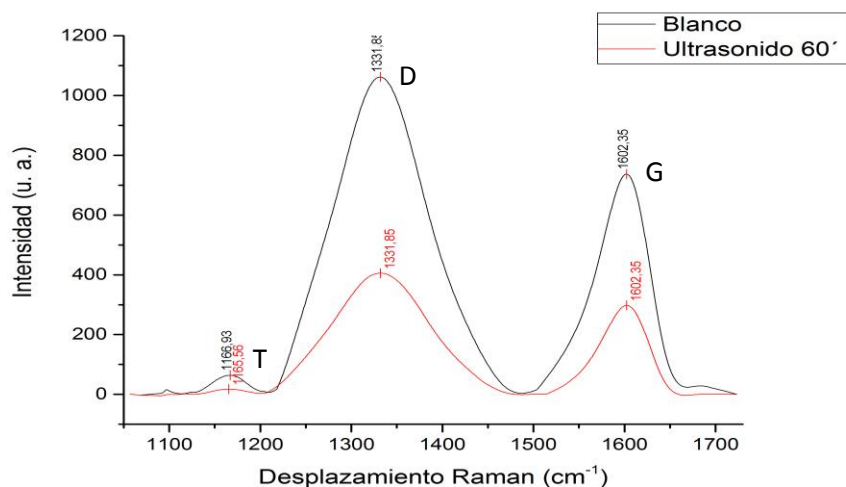


Tabla 3. Posición, intensidad y áreas de los picos correspondientes a la gráfica 12.

	Banda	Eje X (cm⁻¹)	Intensidad (u. a)	Área de pico
Blanco	T	1166.93	65.62	3349.23
Blanco	D	1331.85	1063.92	134255.69
Blanco	G	1602.35	738.91	55092.12
Ultra 60'	T	1165.56	22.14	1227.75
Ultra 60'	D	1331.85	410.28	53735.22
Ultra 60'	G	1602.35	302.35	19925.82

La relación de intensidades D/G es menor para el óxido de grafeno al que se le aplicó ultrasonido (ultra60') comparada con el "blanco" (Tabla 4). Lo que indica que al aplicar ultrasonido a la dispersión acuosa de óxido de grafeno, se induce un incremento en el dominio sp² [16]. Tuinstra & Koenig, (1970) encontraron que la intensidad relativa de las bandas D y G es inversamente proporcional al tamaño de los microcristales, siendo esta interpretación adecuada si el grafito proviene de cristales de mayor tamaño sometidos a algún proceso [41]. La longitud de las capas aromáticas "La" calculada a partir de la relación (I_D/I_G) expresada por Tuinstra & Koenig (1970) está dada por la ecuación 5. En la tabla 4 se encuentra los valores de "La" calculados con esta relación empírica.

$$La = \frac{1000}{227 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)} \quad \text{Ecuación 5.}$$

Donde "I_D" e "I_G" representan las intensidades de la banda D y G respectivamente y "La" también es conocido como el tamaño medio de los agregados sp².

Tabla 4. Relación de intensidad de la banda D y banda G.

	Relación Intensidad D/G	La (nm)
Blanco (dispersión sin ultrasonido)	1.44	3.06
Ultra60' (dispersión con 60 segundos ultrasonido)	1.36	3.24
Espuma (estructura 3D de grafeno reducido con 30 segundos ultrasonido)	1.56	2.82

Los espectros Raman del grafeno monocapa muestran una banda D casi nula y una banda G muy intensa acorde con el dominio sp^2 [37]. No obstante los espectros Raman de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, presentan intensidades en sus bandas D y G apreciables. Encontrándose que al reducir el óxido de grafeno su banda G aumenta y la banda D disminuye respecto a su intensidad. Es decir que la relación D/G en el óxido de grafeno reducido debe ser menor comparada con la correspondiente D/G del óxido de grafeno sin reducir; pero se ha reportado que la relación D/G no exhibe un cambio apreciable cuando se ha hecho reducción con L-ácido ascórbico [9], además, los espectros Raman de nanotubos de carbono de pared múltiple presentan una banda D más intensa respecto a la banda G [57], y es posible que la banda G se reduzca debido al cerramiento de las hojas del grafeno para formar nanotubos, lo que incrementa el desorden [38]. La presencia de nanotubos fue atribuida al crecimiento de cristales de hielo dentro espuma de grafeno durante el congelamiento.

Figura 13. Espectros Raman de óxido de grafeno al que se le aplico ultrasonido durante 60' (Ultra60'm) y espuma de grafeno.

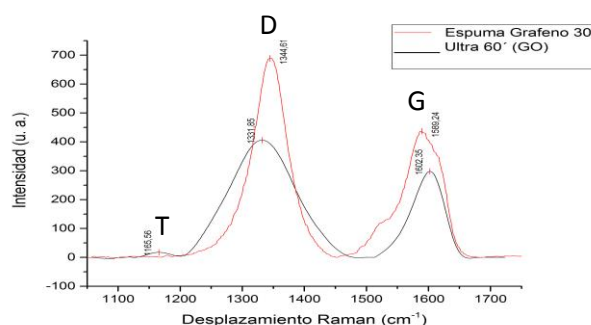


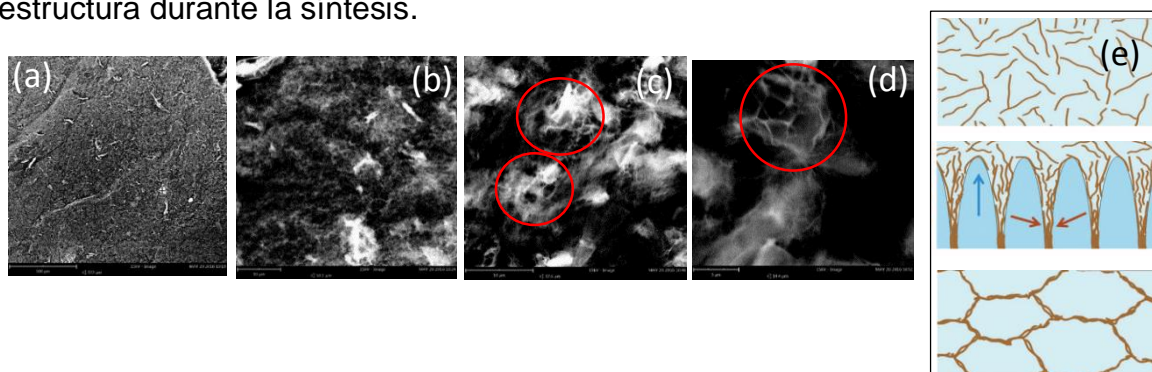
Tabla 5. Posición, intensidad y áreas de los picos correspondientes a la gráfica de la figura 13.

	Banda	Eje X (cm ⁻¹)	Intensidad (u. a)	Área de pico
Espuma	D	1344.6	706.1	69608.6
Espuma	G	1589.2	453.7	46157.0
ultra 60' (GO)	T	1165.6	22.1	1227.7
ultra 60' (GO)	D	1331.8	410.3	53735.2
ultra 60' (GO)	G	1602.4	302.4	19925.8

3.2.3 Análisis estructural mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se puede observar que el material cuenta con una superficie lisa (figura 14a). Al aumentar el nivel de magnificación se perciben numerosas crestas y grandes cavidades sobre una lámina continua dando una apariencia ordenada. Se puede observar la forma de panal de abejas (figura 14c, 14d) propia del grafeno.

Figura 14. Imágenes SEM de la espuma de grafeno con nivel de magnificación de a) 322 μm, b) 50 μm, c) 32.5 μm, d) 14.4 μm, y e) esquema crecimiento de la estructura durante la síntesis.



El software Prosuite (Element identification) permitió generar una relación de composición porcentual de elementos presentes en la superficie de la espuma (figura 15). Parámetro decisivo en la construcción del material ya que autores reportan necesaria una relación C/O en un rango de 1.9-3 para que se dé el crecimiento de estructuras de grafeno. La presencia aun de grupos oxigenados, hace que el material se encuentre parcialmente reducido (pr-GO), lo que mejora las

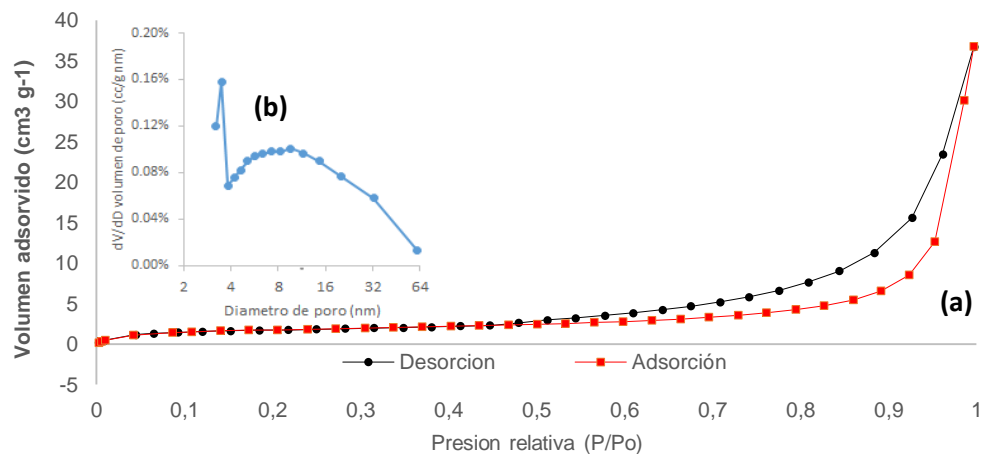
interacciones en la formación del hidrogel (figura 8) en la etapa de reducción. La relación C/O para la espuma de grafeno fue de 2.24.

Figura 15. Reporte software Prosuite de elementos en la superficie.

	Weight percentage	Certainty
C	59.4 %	0.96
O	26.5 %	0.94

3.2.4 Análisis textural: isoterma de adsorción/desorción. En las isotermas de adsorción/desorción S_{BET} de la figura 16 se observan cambios en el comportamiento del volumen que se va desorbiendo. La etapa de adsorción podría ser descrita como isoterma tipo II, donde la forma de la isoterma a presiones relativamente bajas indica la presencia de microporos, no obstante a presiones relativas elevadas, se da un gran aumento de la adsorción, atribuido a la condensación del adsorbato en la superficie externa y en los espacios entre partículas. Las isotermas tipo II se consideran características de sólidos no porosos o de adsorbentes macroporosos, siempre y cuando exista ausencia de histéresis. Pero la figura 16 presenta histéresis. Aun así, la superficie específica BET para la espuma ($6.53m^2/g$) fue mayor a la que se indica para materiales no porosos.

Figura 16. a) Isotherma adsorción-desorción, b) Distribución de volumen de poros (BJH).



La isoterma se podría clasificar como de tipo IV(a), ya que se detecta un leve ciclo de histéresis desde presiones relativas elevadas hasta presiones relativas de 0.5. El ciclo de histéresis concuerda con el tipo H3 de la clasificación IUPAC [42] caracterizado por no tener límite de adsorción. Este tipo de histéresis se da en agregados de partículas en forma de placas con poros en forma de rendijas [43]. La histéresis se debe a los mesoporos creados en las superficies externas de nanotubos entrecruzados [43] y que existen agregados no rígidos de partículas similares a placas [42]. En el anexo E se reportan los parámetros obtenidos.

3.2.5 Conductividad eléctrica de las estructuras obtenidas. Para todas las espumas analizadas el factor de calidad (Q) tendió a cero, lo cual determinó el dominio del material como Resistencia. Se toma como valor base la Resistencia en serie (Rs). La resistividad se calculó según la ecuación 6.

$$\rho = \frac{R * A}{l} = \frac{\pi}{4} * \frac{R * d^2}{l} \quad \text{Ecuación 6.}$$

Donde R, es la resistencia (Ω), l , la longitud (m), A, el área transversal (m^2) y ρ , es la resistividad ($\Omega*m$). Los parámetros eléctricos fueron medidos con la espuma comprimida al máximo. La longitud y el diámetro se tomaron en múltiples puntos y promediados a 0.01 metros. En la tabla 6 se encuentran los parámetros eléctricos medidos y calculados para las espumas.

Tabla 6. Parámetros medidos con equipo Automatic RCL Meter PM6303A

		Espumas (tiempo aplicación ultrasonido)					
		10 s	20 s	30 s	40 s	50 s	60 s
Parámetros	<i>D (factor de disipación)</i>	62	135	122	180	190	255
	<i>Q (factor de calidad)</i>	0.016	0.007	0.008	0.006	0.005	0.004
	<i>Rs (Ω)</i>	1.61	1.59	1.03	1.11	0.71	0.46
	<i>Resistividad($\Omega*m$)</i>	0.013	0.012	0.008	0.009	0.006	0.004
	<i>Conductividad (S/m)</i>	79.08	80.08	123.62	114.7	179.33	276.79

De acuerdo con los resultados reportados por Ling Qiu y colaboradores [44], un aerogel de grafeno con densidad promedio de 35 mg/cm^3 tiene una conductividad eléctrica de 160 S/m . Comparando los resultados obtenidos en éste trabajo, las espumas alcanzaron una mayor conductividad, llegando a los 270 S/m al aplicar durante la síntesis 60 segundos de ultrasonido.

La reducción química realizada a la dispersión de óxido de grafeno restauró las propiedades eléctricas de la red, pero el aplicar ultrasonido las mejoró, tanto así, que su conductividad eléctrica es un indicador sensible de la restauración en la conjugación de los enlaces en la estructura. Mostrando una relación directa entre el tiempo de aplicación del ultrasonido y la conductividad eléctrica en la espuma de grafeno.

3.3 EVALUACIÓN DE ESFUERZO Y REMOCIÓN CONTAMINANTES

3.3.1 Pruebas de esfuerzo deformación. En la Figura 17 se observa el comportamiento de las espumas de grafeno al ser sometidas a esfuerzos variables. La tabla 7 muestra los resultados del estudio y destaca los módulos de elasticidad de cada espuma.

Figura 17. Estudio esfuerzo – deformación de las espumas de grafeno. a) 10 segundo aplicación ultrasonido. b) 20 segundos aplicación ultrasonido.

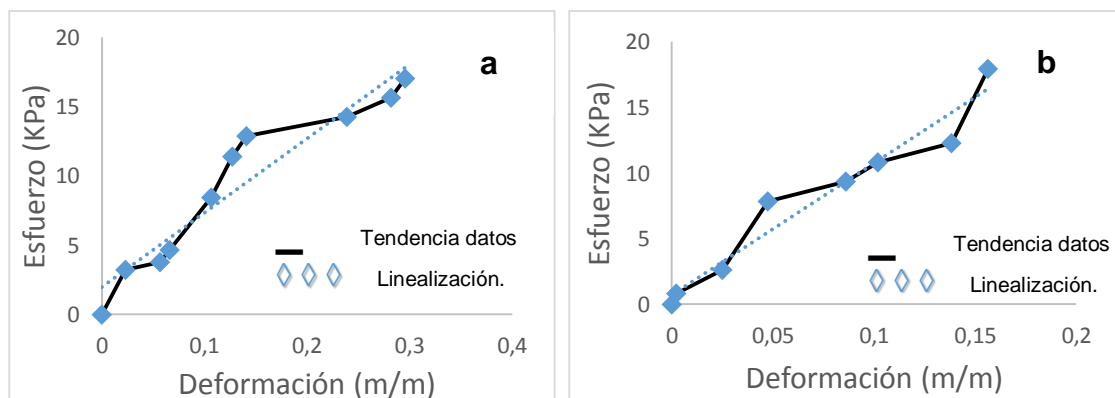
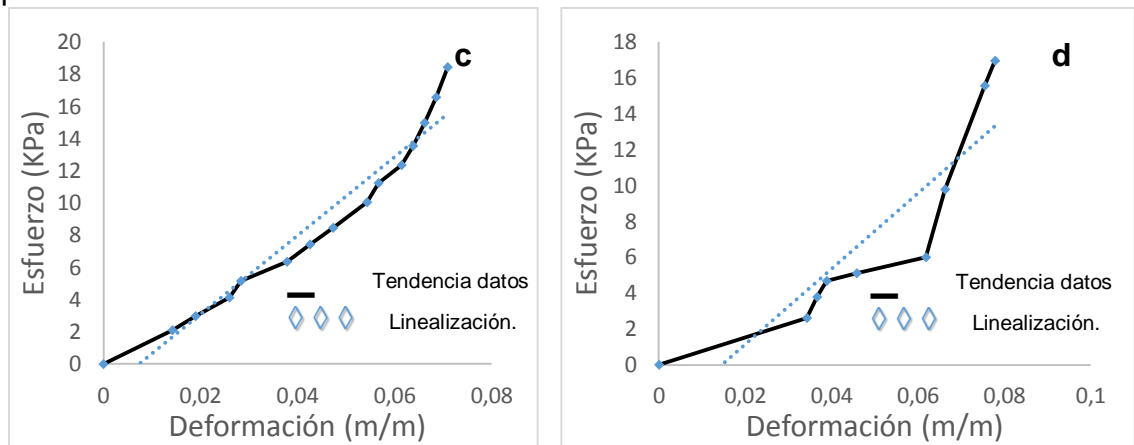


Figura 18. (Continuación) c) 30 segundos aplicación ultrasonido. d) 40 segundos aplicación ultrasonido.

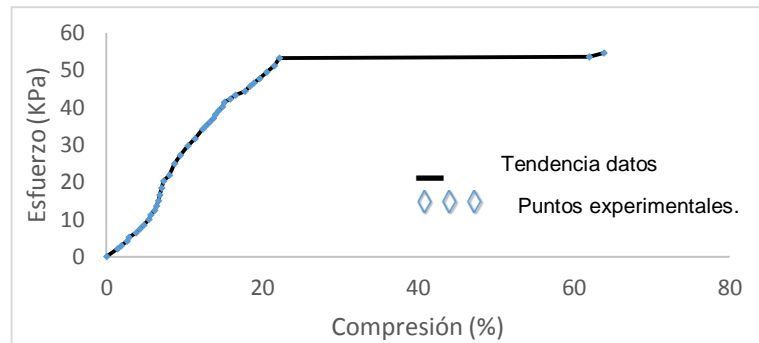


De la figura 18 se destaca el comportamiento de la espuma de grafeno con 30 segundos de aplicación de ultrasonido. Arroja un módulo de elasticidad aproximado de 260 KPa y un esfuerzo límite de 53.5 KPa. La espuma soporta hasta 8000 veces su propio peso previo a la ruptura y desde 300 veces su peso para generar el primer cambio en la elongación. Para las espumas con 50 y 60 segundos de ultrasonido las pruebas mostraron que tienen una menor capacidad de compresión.

Tabla 7. Módulo de elasticidad de las espumas con tiempo de ultrasonido variado.

ESPUMA	MÓDULO ELASTICIDAD
10 segundos ultrasonido	53 KPa
20 segundos ultrasonido	100 KPa
30 segundos ultrasonido	260 KPa
40 segundos ultrasonido	210 KPa

Figura 19. Diagrama Esfuerzo vs compresión para la espuma de 30 segundos de ultrasonido.



Los estudios realizados utilizan materiales compuestos para soportar, mejorar la resistencia y elasticidad de materiales construidos con grafeno. Sin embargo, las propiedades mecánicas de las espumas de grafeno obtenidas son comparables con las reportadas para las espumas de polímero químicamente reticuladas [45]. En el anexo F se encuentran imágenes de la capacidad de resistencia al esfuerzo de la espuma de grafeno

3.3.2 Pruebas de remoción de crudo en agua. La concentración de la emulsión patrón fue calculada por medio la ecuación 7, usando un estándar interno y midiendo la absorbancia ($\lambda=226\text{nm}$).

$$C_x \text{ (ppm)} = \frac{(Abs_1) * (Ce) * (V_e)}{(Abs_2 - Abs_1) * (V_a)} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde, “Ab₁” es adsorbancia de la emulsión sin estándar, “Abs₂” es absorbancia emulsión con el estándar, “Ce” es la concentración del estándar en ppm, Ve es el volumen adicionando del estándar en mL, Va es el volumen adicionado del analito (emulsión) en mL y Cx la concentración del analito (emulsión).

Las absorbancias y correspondiente curva de calibración se encuentran en el anexo H. En la tabla 8 se reportan las concentraciones antes y después de ser removido el crudo de la emulsión. Como la concentración disminuyó, la espuma de grafeno retira eficientemente el crudo.

Tabla 8. Concentración de emulsiones.

CONCENTRACIÓN EMULSIONES INICIALES (ppm)				
Patrón	Emulsión 1	Emulsión 2	Emulsión 3	Emulsión 4
1595.36	319.07	638.14	957.216	1276.29
CONCENTRACIÓN EMULSIONES FINALES (ppm)				
Patrón	Emulsión 1	Emulsión 2	Emulsión 3	Emulsión 4
17.57	9.86	10.14	10.86	10.43
PORCENTAJE DE REMOCIÓN (%)				
Patrón	Emulsión 1	Emulsión 2	Emulsión 3	Emulsión 4
98.90	96.91	98.41	98.87	99.18

Utiliando la ecuación 8 se obtuvo una relación de miligramos de crudo adsorbido por gramo de la espuma. Teniendo en cuenta solo la emulsión 4, se removieron 106.9mg/g, valores cercanos a los obtenidos en pruebas similares realizadas por Franco, C. (2014), donde obtuvo una relación de 191.1mg/g, sin embargo la prueba la realizaron durante 2 horas y agitando a 600rpm, teniendo siempre el inconveniente de la separación final de las nanopartículas.

La relación real de miligramos de crudo adsorbido por gramo de espuma es mucho mayor, puesto que se debe tener en cuenta que se utilizó la misma espuma para todas las emulsiones, dando así una relación de 66584.8mg/g.

$$Q = \frac{C_o - C_f}{W}$$

Ecuación 8

Donde Q es la cantidad de crudo adsorbida por gramo de espuma, Co, concentración inicial de la emulsion, Cf concentracion final de la emulsión y w es el peso de la espuma de grafeno en gramos.

En el anexo I se encuentran las imagenes de la remoción de crudo de las emulsiones, además de las imagenes de la prueba cualitativa de remoción de aceite mineral coloreado con color marrón a la grasa y la decolorado de solución acuosa de naranja de metilo.

4. CONCLUSIONES

La ruta de síntesis planteada permitió obtener estructuras tridimensionales de grafeno (espumas), confirmado por la caracterización a través de técnicas espectroscópicas (DRX, Raman) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

El análisis por Microscopia Electrónica de Barrido permitió observar el arreglo de panal en la estructura de grafeno, el cual posiblemente es inducido durante el período de congelamiento por el crecimiento de microcristales de hielo.

La aplicación de pequeños tiempos de ultrasonido durante la síntesis de la espuma de grafeno permitió el crecimiento de una estructura con buena cohesión, además de un aumento en la conductividad eléctrica. Siendo esta ruta una alternativa amigable al medio ambiente, de fácil seguimiento y que amplía las posibilidades del uso del grafeno.

El material sintetizado tiene propiedades únicas. Soporta hasta 8000 veces su propio peso y llega hasta una tensión de ruptura de 260 KPa. Resultados que confirman las propiedades mecánicas del grafeno, y que estas permanecen durante el crecimiento de estructuras macroscópicas de grafeno.

Las pruebas de remoción de crudo en agua, mostraron que la espuma de grafeno actúa eficientemente en la remediación ambiental de efluentes contaminados con hidrocarburos. Dando una enorme ventaja, ya que el material (espuma) es recuperado fácilmente por encontrarse como un solo agregado y por tener una densidad menor a la del agua. Las pruebas cualitativas también muestran que puede remover otras sustancias.

5. RECOMENDACIONES

Dadas las pequeñas diferencias de volumen en las espumas sintetizadas, se propone estudiar el efecto de la presión durante la reducción de la dispersión del óxido de grafeno, ya que esta tiene efectos en el volumen final de la espuma.

Se recomienda estudiar el efecto del tiempo de reducción, puesto que en el trabajo solo se realizó reducción durante 60 minutos, y para dar una construcción efectiva de la espuma es necesario establecer una relación óptima carbono/oxígeno.

Se sugiere evaluar el efecto del tiempo de oxidación durante la fase de síntesis de óxido de grafeno, extendiendo hasta un período de 24 horas, así mismo estudiar el efecto de la concentración de las dispersiones de óxido de grafeno durante la fase de reducción teniendo cuidado de que las concentraciones sean mayores a 2 mg/mL y no superiores a 7 mg/mL.

Es necesario utilizar otras técnicas experimentales de mayor sensibilidad que sean capaz dar información adicional sobre las propiedades mecánicas del material. Así mismo técnicas que permitan explorar con más detalle los materiales a escala nanométrica, tales como Microscopía Electrónica de Transmisión o Microscopía de efecto túnel.

BIBLIOGRAFÍA

AGUIRRE YAGÜE, F; ROIZ, A; ÁNGEL, M; ARTECHE GONZÁLEZ, A; FUENTE RODRÍGUEZ, M. D. L., GUTIÉRREZ CANO, V;... MARINA, O. Síntesis y caracterización de capas conductoras de Oxido de grafeno (GO): propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura. España: Universidad de Cantabria. 2015.

ALI, Imran; GUPTA, V. K. Advances in water treatment by adsorption technology. Nature protocols, 2006, vol. 1, no 6, p. 2661-2667.

AMBARITA, Himsar; KAWAI, Hideki. Experimental study on solar-powered adsorption refrigeration cycle with activated alumina and activated carbon as adsorbent. Case Studies in Thermal Engineering, 2016, vol. 7, p. 36-46. ISSN: 2214-157X.

ANSÓN CASAOS, A. Nanotubo de carbono: estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía. Tesis Doctoral. Instituto de Carboquímica CSIC-Universidad de Zaragoza. 2005.

BABEL, Sandhya; KURNIAWAN, Tonni Agustiono. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. Journal of hazardous materials, 2003, vol. 97, no 1, p. 219-243. ISSN: 0304-3894.

BLANCO, M; YAPU, E. L; CABRERA, S; BALANZA, R; YAPU, W. Óxido de grafito expandido. Bolivian Journal of Chemistry, 2013, vol. 30. no 2, p. 156-161. ISSN: 0250-5460.

CAMPOS TAPIA, Victoria. Preparación y caracterización de grafeno modificado con nanopartículas metálicas y bimetálicas. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Nuevo León. 2013.

CASTRO-BELTRÁNA, Andrés, et al. Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito. Ingenierías, 2011, vol. 14, no 52, p. 35. ISSN:1405-0676.

CHEN, Wufeng; YAN, Lifeng. In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures. Nanoscale, 2011, vol. 3, no 8, p. 3132-3137. ISSN 2040-3364.

CID, H; ARGÜELLO, L; ROMANO, A; FLOREZ, C; PÉREZ, M. Síntesis y caracterización de grafeno. Querétato: Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de física aplicada y tecnología avanzada, 2012.

CONG, Huai-Ping, et al. Macroscopic multifunctional graphene-based hydrogels and aerogels by a metal ion induced self-assembly process. ACS nano, 2012, vol. 6, no 3, p. 2693-2703. ISSN 1936-0851.

COSTA, S; BOROWIAK-PALEN, E; KRUSZYNSKA, M; BACHMATIUK, A; KALENCZUK, R. J. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy. Mater Sci Polonia, 2008, vol. 26, no. 2, p. 433-441. ISSN: 2083-1331.

CRINI, Gregorio. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. Bioresource technology, 2006, vol. 97, no 9, p. 1061-1085. ISSN: 0960-8524.

DOMINGO, C.; SANTORO, G. Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono. *Óptica pura y aplicada*, 2007, vol. 40, no 2, p. 175-186. ISSN 2171-8814.

DOMINGO, Pedro A. Serena; CORREIA, Antonio. La Nanociencia y sus aplicaciones. *Física y sociedad*, 2005, no 16, p. 10-15. ISSN-e: 1131-8953.

EDWARDS, S. A. The nanotech pioneers - where are they taking us?. *Environmental Science and Pollution Research International*, John Wiley & Sons. 2006. Vol. 13, no. 2. 144 p. ISBN -13: 978-3-527-31290-0.

FAAL NAZARI, N. S; SAFFARI, M. M; BAZYAR, E. X-ray Diffraction: A multifunctional method for graphene type structure characterization. En: *Proceedings of the 5 th International Conference on Nanostructures (ICNS5)*. (March 2014: Kish Island, Iran).

FERNÁNDEZ MERINO, M. J. Grafenos preparados por métodos químicos: características y aplicaciones. Asturias, España: Universidad de Oviedo, Tesis Doctoral, 2013.

FERRARI, Andrea C.; ROBERTSON, Jf. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review B*, 2000, vol. 61, no 20, p. 14095. ISSN 2469-9950.

FEYNMAN, Richard P. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and science*, 1960, vol. 23, no 5, p. 22-36. ISSN 0013-7812.

FOLADORI, G; INVERNIZZI, N. Implicaciones sociales y ambientales del desarrollo de las nanotecnologías en América Latina y el Caribe. *ReLANS*. (Red Latinoamericana de Nanotecnología y Sociedad). Zacatecas, México y Curitiba, Brasil. IPEN. 2011.

FRANCO, Camilo A., et al. Water remediation based on oil adsorption using nanosilicates functionalized with a petroleum vacuum residue. *Adsorption Science & Technology*, 2014, vol. 32, no 2-3, p. 197-207. ISSN: 2048-4038.

GÓMEZ R., I. D. Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG). Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Trabajo de grado. 2012.

GONZÁLEZ, C. J.; HERNÁNDEZ, V. A.; GUINEA, F. Electrónica del Grafeno. *Investigación y ciencia*, 2010, vol. 408, p. 42-49. ISSN: 0210-136X.

GREENLEE, Lauren F., et al. Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges. *Water research*, 2009, vol. 43, no 9, p. 2317-2348. ISSN: 0043 - 1354.

GRIESHABER, Sarah E., et al. Synthesis and Characterization of Elastin- Mimetic Hybrid Polymers with Multiblock, Alternating Molecular Architecture and Elastomeric Properties. *Macromolecules*, 2009, vol. 42, no 7, p. 2532-2541. ISSN 0024-9297.

GUERRERO C. J. Síntesis de óxido de grafeno como plataforma nanoscópica para materiales funcionales. Altamira- México: Instituto Politécnico Nacional. Tesis Doctoral. 2015.

HERNÁNDEZ C. J. M. Evaluación de cristalinidad y grado de grafitización de los mantos de grafito en Sonora central, utilizando espectroscopía MicroRAMAN. Universidad de Sonora División de Ciencias Exactas y Naturales. Conference: Epistemus, At Hermosillo, Sonora, 2012. Volume: 12.

JIANG, D. E; CHEN, Z. Graphene chemistry: theoretical perspectives. John Wiley & Sons. 2013. ISBN 978-1-119-94212-2.

KANIYOOR, Adarsh; BABY, Tessy Theres; RAMAPRABHU, Sundara. Graphene synthesis via hydrogen induced low temperature exfoliation of graphite oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, vol. 20, no 39, p. 8467-8469. ISSN. 0959-9428.

KHEL, I. Hi-News.ru. Obtenido de Miracle Graphene Revolution En: <http://hi-news.ru/technology/chtivo-chudo-grafenovoj-revolyucii.html>. Rusia, 5 de febrero de 2013.

LIU, Can, et al. Versatile fabrication of the magnetic polymer-based graphene foam and applications for oil–water separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, vol. 468, p. 10-16. ISSN: 0927-7757.

LIU, Z; ZHOU, X. Graphene: energy storage and conversion applications. New York: CRC Press. 2014. ISBN 13: 978-1-4822-0375-2.

MARCANO, Daniela C., et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 2010, vol. 4, no 8, p. 4806-4814. ISSN 1936-0851.

NOVOSELOV, Kostya S., et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 2004, vol. 306, no 5696, p. 666-669. ISSN 1095-9203.

PAN, Bingjun, et al. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. *Chemical Engineering Journal*, 2009, vol. 151, no 1, p. 19-29. ISSN : 1385-8947.

PARIDA, Sudam K., et al. Adsorption of organic molecules on silica surface. *Advances in colloid and interface science*, 2006, vol. 121, no 1, p. 77-110. ISSN: 0001-8686.

QIAN, Lei; HINESTROZA, Juan P. Application of nanotechnology for high performance textiles. *Journal of textile and apparel, technology and management*, 2004, vol. 4, no 1, p. 1-7. ISSN 1533-0915.

QIU, Ling, et al. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths. *Nature communications*, 2012, vol. 3, p. 1241. ISSN: 2041-1723.

ROJAS, Hugo A., et al. Aplicación del Modelo de Bohart y Adams en la Remoción de Mercurio de Drenajes de Minería por Adsorción con Carbón Activado. *Información tecnológica*, 2012, vol. 23, no 3, p. 21-32. ISSN 0718-0764.

SERENA, Pedro A. La implantación de la nanotecnología en España: muchas luces y algunas sombras. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 2009, vol. 2, no 2. ISSN 2448-5691.

SHANNON, Mark A., et al. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 2008, vol. 452, no 7185, p. 301-310. ISSN: 0028-0836.

STANKOVICH, S; PINER, R. D; CHEN, X; WU, N; NGUYEN, S. T; y RUOFF, R. S. Dispersiones acuosas estables de nanoplatelets de grafito a través de la reducción de óxido de grafito exfoliado en presencia de poli (4-sodio estirenosulfonato). *Journal of Materials Chemistry*, 2006, vol. 16, no 2, p. 155-158. ISSN 1988-4206.

STEURER, Peter, et al. Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide. *Macromolecular rapid communications*, 2009, vol. 30, no 4-5, p. 316-327. ISSN 1022-1336.

STOLLER, Meryl D., et al. Graphene-based ultracapacitors. *Nano letters*, 2008, vol. 8, no 10, p. 3498-3502. ISSN 1530-6984.

TANIGUCHI, N. On the basic concept of nano-technology Proceedings of the International Conference on Production Engineering Tokyo Part II Japan Society of Precision Engineering. 1974. P. 18-23.

THOMMES, Matthias, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 2015, vol. 87, no 9-10, p. 1051-1069. ISSN printed 0033-4545.

TUINSTR, F.; KOENIG, J. L_. Raman spectrum of graphite. The Journal of Chemical Physics, 1970, vol. 53, no 3, p. 1126-1130. ISSN 0021-9606.

DE PARGA, Amadeo L. Vázquez. Ha nacido una estrella. El grafeno. En Anales de Química. 2011. ISSN 0211-1330.

VICKERY, Jemma L.; PATIL, Avinash J.; MANN, Stephen. Fabrication of Graphene–Polymer Nanocomposites With Higher-Order Three-Dimensional Architectures. Advanced Materials, 2009, vol. 21, no 21, p. 2180-2184. ISSN: 1521-4095.

WAN, Yizao, et al. Facile and scalable production of three-dimensional spherical carbonized bacterial cellulose/graphene nanocomposites with a honeycomb-like surface pattern as potential superior absorbents. Journal of Materials Chemistry A, 2015, vol. 3, no 48, p. 24389-24396. ISSN 2050-7488.

WANG, Xuan; ZHI, Linjie; MÜLLEN, Klaus. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. Nano letters, 2008, vol. 8, no 1, p. 323-327. ISSN 1530-6984.

WILLIAM, S.; HUMMERS, J. R.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of graphitic oxide. J Am Chem Soc, 1958, vol. 80, no 6, p. 1339. ISSN 0002-7863.

YANG, Hongsheng, et al. Ambient pressure dried graphene aerogels with superelasticity and multifunctionality. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, no 38, p. 19268-19272. ISSN 2050-7488.

ZHANG, Yong-Lai, et al. Photoreduction of graphene oxides: methods, properties, and applications. *Advanced Optical Materials*, 2014, vol. 2, no 1, p. 10-28. ISSN 2195-1071.

ZHU, Cheng, et al. Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices. *Nature communications*, 2015, vol. 6. ISSN (online): 2041-1723.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DE PARGA, Amadeo L. Vázquez. Ha nacido una estrella. El grafeno. En Anales de Química. 2011. ISSN 0211-1330.
- [2] NOVOSELOV, Kostya S., et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. science, 2004, vol. 306, no 5696, p. 666-669. ISSN 1095-9203.
- [3] FOLADORI, G; INVERNIZZI, N. Implicaciones sociales y ambientales del desarrollo de las nanotecnologías en América Latina y el Caribe. ReLANS. (Red Latinoamericana de Nanotecnología y Sociedad). Zacatecas, México y Curitiba, Brasil. IPEN. 2011.
- [4] WILLIAM, S.; HUMMERS, J. R.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of graphitic oxide. J Am Chem Soc, 1958, vol. 80, no 6, p. 1339. ISSN 0002-7863.
- [5] MARCANO, Daniela C., et al. Improved synthesis of graphene oxide. ACS nano, 2010, vol. 4, no 8, p. 4806-4814. ISSN 1936-0851.
- [6] CHEN, Wufeng; YAN, Lifeng. In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures. Nanoscale, 2011, vol. 3, no 8, p. 3132-3137. ISSN 2040-3364.
- [7] WANG, Xuan; ZHI, Linjie; MÜLLEN, Klaus. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. Nano letters, 2008, vol. 8, no 1, p. 323-327. ISSN 1530-6984.
- [8] STANKOVICH, S; PINER, R. D; CHEN, X; WU, N; NGUYEN, S. T; y RUOFF, R. S. Dispersiones acuosas estables de nanoplatelets de grafito a través de la reducción

de óxido de grafito exfoliado en presencia de poli (4-sodio estirenosulfonato). *Journal of Materials Chemistry*, 2006, vol. 16, no 2, p. 155-158. ISSN 1988-4206.

[9] CID, H; ARGÜELLO, L; ROMANO, A; FLOREZ, C; PÉREZ, M. Síntesis y caracterización de grafeno. Querétato: Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de física aplicada y tecnología avanzada, 2012.

[10] CASTRO-BELTRÁNA, Andrés, et al. Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito. *Ingenierías*, 2011, vol. 14, no 52, p. 35. ISSN:1405-0676.

[11] ZHU, Cheng, et al. Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices. *Nature communications*, 2015, vol. 6. ISSN (online): 2041-1723.

[12] AMBARITA, Himsar; KAWAI, Hideki. Experimental study on solar-powered adsorption refrigeration cycle with activated alumina and activated carbon as adsorbent. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2016, vol. 7, p. 36-46. ISSN: 2214-157X.

[13] PARIDA, Sudam K., et al. Adsorption of organic molecules on silica surface. *Advances in colloid and interface science*, 2006, vol. 121, no 1, p. 77-110. ISSN: 0001-8686.

[14] PAN, Bingjun, et al. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. *Chemical Engineering Journal*, 2009, vol. 151, no 1, p. 19-29. ISSN: 1385-8947.

[15] ALI, Imran; GUPTA, V. K. Advances in water treatment by adsorption technology. *Nature protocols*, 2006, vol. 1, no 6, p. 2661-2667.

- [16] SHANNON, Mark A., et al. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 2008, vol. 452, no 7185, p. 301-310. ISSN: 0028-0836.
- [17] GREENLEE, Lauren F., et al. Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges. *Water research*, 2009, vol. 43, no 9, p. 2317-2348. ISSN: 0043 - 1354.
- [18] BABEL, Sandhya; KURNIAWAN, Tonni Agustiono. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, 2003, vol. 97, no 1, p. 219-243. ISSN: 0304-3894.
- [19] CRINI, Gregorio. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 2006, vol. 97, no 9, p. 1061-1085. ISSN: 0960-8524.
- [20] STOLLER, Meryl D., et al. Graphene-based ultracapacitors. *Nano letters*, 2008, vol. 8, no 10, p. 3498-3502. ISSN 1530-6984.
- [21] ZHANG, Yong-Lai, et al. Photoreduction of graphene oxides: methods, properties, and applications. *Advanced Optical Materials*, 2014, vol. 2, no 1, p. 10-28. ISSN 2195-1071.
- [22] VICKERY, Jemma L.; PATIL, Avinash J.; MANN, Stephen. Fabrication of Graphene–Polymer Nanocomposites With Higher-Order Three-Dimensional Architectures. *Advanced Materials*, 2009, vol. 21, no 21, p. 2180-2184. ISSN: 1521-4095.
- [23] LIU, Can, et al. Versatile fabrication of the magnetic polymer-based graphene foam and applications for oil–water separation. *Colloids and Surfaces A:*

Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, vol. 468, p. 10-16. ISSN: 0927-7757.

- [24] WAN, Yizao, et al. Facile and scalable production of three-dimensional spherical carbonized bacterial cellulose/graphene nanocomposites with a honeycomb-like surface pattern as potential superior absorbents. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, no 48, p. 24389-24396. ISSN 2050-7488.
- [25] CONG, Huai-Ping, et al. Macroscopic multifunctional graphene-based hydrogels and aerogels by a metal ion induced self-assembly process. *ACS nano*, 2012, vol. 6, no 3, p. 2693-2703. ISSN 1936-0851.
- [26] LIU, Z; ZHOU, X. *Graphene: energy storage and conversion applications*. New York: CRC Press. 2014. ISBN 13: 978-1-4822-0375-2.
- [27] FERNÁNDEZ MERINO, M. J. *Grafenos preparados por métodos químicos: características y aplicaciones*. Asturias, España: Universidad de Oviedo, Tesis Doctoral, 2013.
- [28] GÓMEZ R., I. D. *Síntesis y caracterización de grafeno químicamente reducido (CRG)*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Trabajo de grado. 2012.
- [29] BLANCO, M; YAPU, E. L; CABRERA, S; BALANZA, R; YAPU, W. Óxido de grafito expandido. *Bolivian Journal of Chemistry*, 2013, vol. 30. no 2, p. 156-161. ISSN: 0250-5460.
- [30] STEURER, Peter, et al. Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide. *Macromolecular rapid communications*, 2009, vol. 30, no 4-5, p. 316-327. ISSN 1022-1336.

- [31] YANG, Hongsheng, et al. Ambient pressure dried graphene aerogels with superelasticity and multifunctionality. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, no 38, p. 19268-19272. ISSN 2050-7488.
- [32] FRANCO, Camilo A., et al. Water remediation based on oil adsorption using nanosilicates functionalized with a petroleum vacuum residue. *Adsorption Science & Technology*, 2014, vol. 32, no 2-3, p. 197-207. ISSN: 2048-4038.
- [33] KANIYOOR, Adarsh; BABY, Tessy Theres; RAMAPRABHU, Sundara. Graphene synthesis via hydrogen induced low temperature exfoliation of graphite oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, vol. 20, no 39, p. 8467-8469. ISSN. 0959-9428.
- [34] CAMPOS TAPIA, Victoria. Preparación y caracterización de grafeno modificado con nanopartículas metálicas y bimetálicas. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Nuevo León. 2013.
- [35] FAAL NAZARI, N. S; SAFFARI, M. M; BAZYAR, E. X-ray Diffraction: A multifunctional method for graphene type structure characterization. En: *Proceedings of the 5 th International Conference on Nanostructures (ICNS5)*. (March 2014: Kish Island, Iran).
- [36] COSTA, S; BOROWIAK-PALEN, E; KRUSZYNSKA, M; BACHMATIUK, A; KALENCZUK, R. J. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Mater Sci Polonia*, 2008, vol. 26, no. 2, p. 433-441. ISSN: 2083-1331.
- [37] AGUIRRE YAGÜE, F; ROIZ, A; ÁNGEL, M; ARTECHE GONZÁLEZ, A; FUENTE RODRÍGUEZ, M. D. L., GUTIÉRREZ CANO, V;... MARINA, O. Síntesis y

caracterización de capas conductoras de Oxido de grafeno (GO): propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura. España: Universidad de Cantabria. 2015.

[38] GUERRERO C. J. Síntesis de óxido de grafeno como plataforma nanoscópica para materiales funcionales. Altamira- México: Instituto Politécnico Nacional. Tesis Doctoral. 2015.

[39] HERNÁNDEZ C. J. M. Evaluación de cristalinidad y grado de grafitización de los mantos de grafito en Sonora central, utilizando espectroscopía MicroRAMAN. Universidad de Sonora División de Ciencias Exactas y Naturales. Conference: Epistemus, At Hermosillo, Sonora, 2012. Volume: 12.

[40] TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L_. Raman spectrum of graphite. The Journal of Chemical Physics, 1970, vol. 53, no 3, p. 1126-1130. ISSN 0021-9606.

[41] FERRARI, Andrea C.; ROBERTSON, Jf. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Physical review B, 2000, vol. 61, no 20, p. 14095. ISSN 2469-9950.

[42] THOMMES, Matthias, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 2015, vol. 87, no 9-10, p. 1051-1069. ISSN printed 0033-4545.

[43] ANSÓN CASAOS, A. Nanotubo de carbono: estructura porosa y sus implicaciones en el campo de la energía. Tesis Doctoral. Instituto de Carboquímica CSIC-Universidad de Zaragoza. 2005.

- [44] QIU, Ling, et al. Biomimetic superelastic graphene-based cellular monoliths. Nature communications, 2012, vol. 3, p. 1241. ISSN: 2041-1723.
- [45] GRIESHABER, Sarah E., et al. Synthesis and Characterization of Elastin-Mimetic Hybrid Polymers with Multiblock, Alternating Molecular Architecture and Elastomeric Properties. Macromolecules, 2009, vol. 42, no 7, p. 2532-2541. ISSN 0024-9297.
- [46] DABIRIAN, Farzad, et al. Conformal coating of yarns and wires with electrospun nanofibers. Polymer Engineering & Science, 2012, vol. 52, no 8, p. 1724-1732. ISSN: 1548-2634.
- [47] QIAN, Lei; HINESTROZA, Juan P. Application of nanotechnology for high performance textiles. Journal of textile and apparel, technology and management, 2004, vol. 4, no 1, p. 1-7. ISSN 1533-0915.
- [48] FEYNMAN, Richard P. There's plenty of room at the bottom. Engineering and science, 1960, vol. 23, no 5, p. 22-36. ISSN 0013-7812.
- [49] TANIGUCHI, N. On the basic concept of nano-technology Proceedings of the International Conference on Production Engineering Tokyo Part II Japan Society of Precision Engineering. 1974. P. 18-23.
- [50] EDWARDS, S. A. The nanotech pioneers - where are they taking us?. Environmental Science and Pollution Research International, John Wiley & Sons. 2006. Vol. 13, no. 2. 144 p. ISBN -13: 978-3-527-31290-0.
- [51] DOMINGO, Pedro A. Serena; CORREIA, Antonio. La Nanociencia y sus aplicaciones. Física y sociedad, 2005, no 16, p. 10-15. ISSN-e: 1131-8953.

- [52] SERENA, Pedro A. La implantación de la nanotecnología en España: muchas luces y algunas sombras. Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología, 2009, vol. 2, no 2. ISSN 2448-5691.
- [53] KHEL, I. Hi-News.ru. Obtenido de Miracle Graphene Revolution En: <http://hi-news.ru/technology/chtivo-chudo-grafenovoj-revolyucii.html>. Rusia, 5 de febrero de 2013.
- [54] GONZÁLEZ, C. J.; HERNÁNDEZ, V. A.; GUINEA, F. Electrónica del Grafeno. Investigación y ciencia, 2010, vol. 408, p. 42-49. ISSN: 0210-136X.
- [55] JIANG, D. E; CHEN, Z. Graphene chemistry: theoretical perspectives. John Wiley & Sons. 2013. ISBN 978-1-119-94212-2.
- [56] ROJAS, Hugo A., et al. Aplicación del Modelo de Bohart y Adams en la Remoción de Mercurio de Drenajes de Minería por Adsorción con Carbón Activado. Información tecnológica, 2012, vol. 23, no 3, p. 21-32. ISSN 0718-0764.
- [57] DOMINGO, C.; SANTORO, G. Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono. Óptica pura y aplicada, 2007, vol. 40, no 2, p. 175-186. ISSN 2171-8814.

ANEXO A.

BREVE HISTORIA DE LAS NANOPARTÍCULAS

En los últimos años se han generado diversos productos de gran consumo que incorporan nanomateriales [1, 2]. El impacto ha sido tal que su incursión en industrias textiles, de seguridad, commodities, salud, energías y ambiente se hace innegable e indispensable. El efecto de trabajar a escala manométrica es que los materiales manifiestan propiedades fisicoquímicas diferentes a las que se observan a mayor escala.

Las diferencias de comportamiento del material dependiendo de la escala de construcción se deben a dos efectos [3]. Uno llamado efecto cuántico, que hace que los materiales de tamaño nano tenga propiedades ópticas, eléctricas, térmicas, mecánicas y magnéticas diferentes. Dos, corresponde al efecto superficie, y este es una de las propiedades que se observan puntualmente en la aplicación dirigida a los catalizadores sólidos, y es que cuanto menor el tamaño, mayor es la superficie externa, lo que aumenta el área de contacto, por ende la reactividad con los átomos del material vecino.

A nivel mundial la investigación en nanotecnología inició entre los años ochenta y noventa, sin embargo se utilizaba el término partículas ultrafinas. Hoy día no solo la banca privada impulsa el desarrollo en este campo, también las instituciones internacionales como el Banco Mundial, la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico o la Organización de Estados Americanos ejercieron su influencia en América Latina. Colombia en 2005 estableció el Consejo Nacional de Nanociencia y Nanotecnología [3].

En diciembre de 1959, el físico norteamericano R. P. Feynman, especialista en mecánica cuántica, pronunció en el Instituto de Tecnología de California en Pasadena, su lectura titulada “There’s plenty of room at the bottom”. En su intervención, Feynman propuso la posibilidad de manipular, controlar y fabricar materiales a escala atómica y molecular, cambiando la estrategia tradicional de fabricación y diseño de estructuras de escala macro y micro, a una futura escala nano [4]. De esta manera, se introducía lo que años más tarde se conocería como nanotecnología.

El profesor N. Taniguchi, de la Universidad de Ciencia de Tokio, en 1974, acuña el término “Nanotecnología”, en un artículo con el sugerente título “On the Basic Concept of ‘Nano-technology’”. En dicho artículo se hablaba de la nanotecnología como la tecnología que nos permitirá separar, consolidar y deformar materiales átomo a átomo o molécula a molécula [5]. Una definición básica de la nanotecnología sugiere que es la ingeniería y fabricación de objetos a escala nano [6]. Hablar de nanotecnología es hablar de innovación. Los desarrollos y aplicaciones industriales que realiza la nanotecnología, son absolutamente innovadores desde nuevos materiales con aplicaciones en medicina o construcción, hasta dispositivos electrónicos cada vez más diminutos y potentes [7, 8].

Los nanomateriales actuales se han clasificado en cuatro tipos según la Agencia del Medio Ambiente (EPA) de E.E.U.U. según sean: basados en metales, dendrímeros, compuestos y basados en carbono [3].

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DABIRIAN, Farzad, et al. Conformal coating of yarns and wires with electrospun nanofibers. *Polymer Engineering & Science*, 2012, vol. 52, no 8, p. 1724-1732. *ISSN*: 1548-2634.

- [2] QIAN, Lei; HINESTROZA, Juan P. Application of nanotechnology for high performance textiles. *Journal of textile and apparel, technology and management*, 2004, vol. 4, no 1, p. 1-7. ISSN 1533-0915.
- [3] FOLADORI, G; INVERNIZZI, N. Implicaciones sociales y ambientales del desarrollo de las nanotecnologías en América Latina y el Caribe. ReLANS. (Red Latinoamericana de Nanotecnología y Sociedad). Zacatecas, México y Curitiba, Brasil. IPEN. 2011.
- [4] FEYNMAN, Richard P. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and science*, 1960, vol. 23, no 5, p. 22-36. ISSN 0013-7812.
- [5] TANIGUCHI, N. On the basic concept of nano-technology *Proceedings of the International Conference on Production Engineering Tokyo Part II Japan Society of Precision Engineering*. 1974. P. 18-23.
- [6] EDWARDS, S. A. The nanotech pioneers - where are they taking us?. *Environmental Science and Pollution Research International*, John Wiley & Sons. 2006. Vol. 13, no. 2. 144 p. ISBN -13: 978-3-527-31290-0..
- [7] DOMINGO, Pedro A. Serena; CORREIA, Antonio. La Nanociencia y sus aplicaciones. *Física y sociedad*, 2005, no 16, p. 10-15. ISSN-e: 1131-8953.
- [8] SERENA, Pedro A. La implantación de la nanotecnología en España: muchas luces y algunas sombras. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 2009, vol. 2, no 2. ISSN 2448-5691.

ANEXO B.

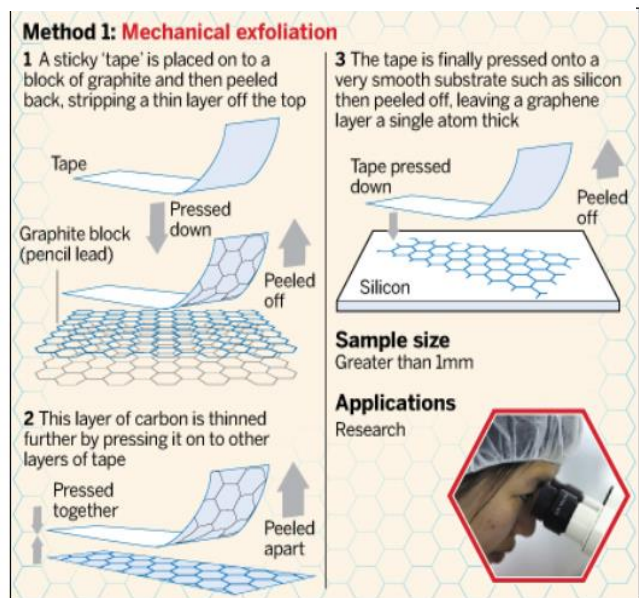
MÉTODOS DE SÍNTESIS DEL GRAFENO

Actualmente existen cinco diferentes métodos de síntesis para obtener grafeno. La necesidad de estos se justifica en obtener un método que permita una producción a escala industrial y de calidad diferente.

EXFOLIACION MECÁNICA DE GRAFITO

El proceso de exfoliación mecánica se realiza aplicando fuerza mecánica para separar las láminas de grafeno de la superficie del grafito por adhesión o fricción. El paso siguiente consiste en depositar el grafeno sobre un substrato (oblea de Si/SiO₂) para aislarlo eléctricamente y poder manipularlo. Con este método los físicos Geim y Novoselov aislaron en 2004 una lámina de grafeno. No obstante la exfoliación mecánica presenta un rendimiento limitado, convirtiéndolo en inadecuado para la producción a gran escala [1, 2].

Figura B1. Exfoliación mecánica.



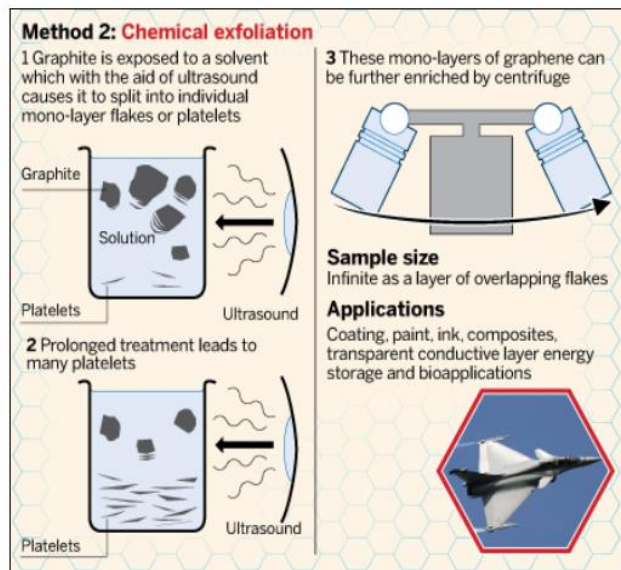
Fuente: (Khel, 2013)

EXFOLIACIÓN QUÍMICA DE GRAFITO

El grafito se forma cuando se apilan láminas de grafeno. Estas láminas pueden ser separadas por métodos químicos, logrando eliminar las fuerzas de van der Waals que permiten que se apilen las láminas de grafito para formar el grafito.

La exfoliación química necesita de la aplicación de ultrasonido (baño de ultrasonidos o sonda de ultrasonidos) para exfoliar las hojuelas de grafeno, y un solvente que impida que las láminas de grafeno separadas del grafito se unan de nuevo, por lo que se utilizan solventes polares. La aplicación del ultrasonido por un tiempo prolongado da paso al aumento de temperatura, siendo conveniente controlarla para no tener reacciones indeseadas. Finalmente se realiza centrifugación para separar el grafeno del grafito suspendido en la solución [2].

Figura B2. Exfoliación



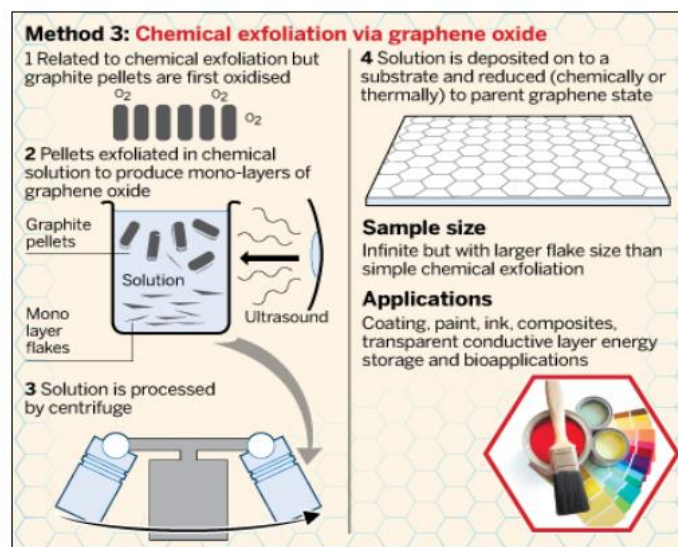
Fuente: (Khel, 2013)

REDUCCIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO

Este método se basa en el método de Hummers, el cual oxida grafito con una mezcla de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio, y permanganato de potasio [2].

Se exfolia el óxido de grafito para obtener el óxido de grafeno. Los grupos funcionales que se adhieren durante la oxidación haciendo que las láminas de óxido de grafeno estén en solución. Posterior a esto se realiza centrifugación y finalmente el óxido de grafeno se reduce por reducción química, térmica o electroquímica [2].

Figura B3. Reducción.

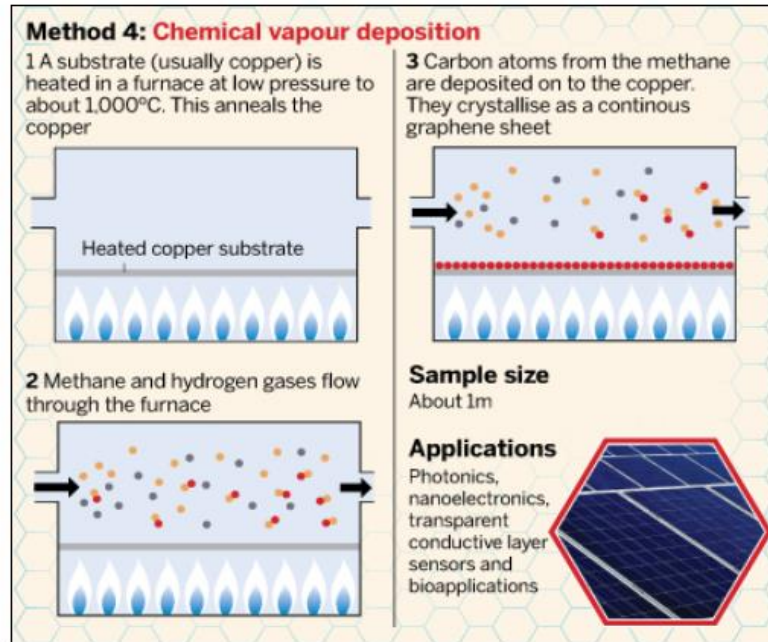


Fuente: (Khel, 2013)

DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPOR (CVD)

Se realiza deposición química en fase vapor de hidrocarburos como fuente de átomos de carbono, principalmente metano, sobre metales de transición. En el proceso se da crecimiento de una lámina de grafeno. Con este método son necesarias temperaturas elevadas, alrededor de 1000°C, también se utiliza un flujo de hidrógeno para tratar el sustrato [1, 2].

Figura B4. Deposición química de vapor.



Fuente: (Khel, 2013)

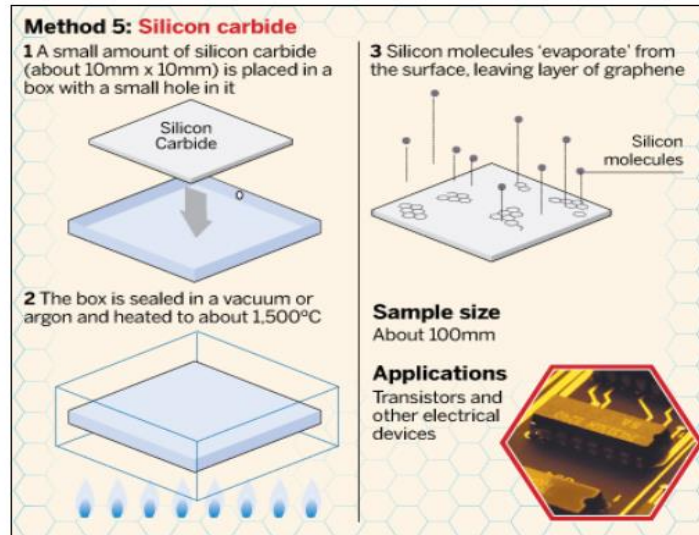
CRECIMIENTO EPITAXIAL SOBRE CARBURO DE SILICIO (SiC)

Este método no requiere el uso de metales ni hidrocarburos, no obstante presenta dificultades ya que se necesitan temperaturas altas (alrededor de 1500°C), además de un alto costo de las obleas de carburo de silicio.

Es necesario aplicar un flujo de hidrógeno para realizar tratamiento a la superficie del SiC, y volverla uniforme; con el flujo de hidrógeno se logra eliminar los óxidos en la superficie. Luego de elevar la temperatura alrededor de los 1500°C, es necesario un posterior enriamiento lento (50°C/min) para evitar cristalización del silicio superficial. Hay que compensar la pérdida de silicio superficial, por lo tanto se adiciona un flujo de silicio. El proceso se realiza en vacío, aunque si se utiliza

atmósfera inerte de argón se puede trabajar a presión ambiente. Durante la sublimación del silicio de la superficie los átomos de carbono dan paso a nucleación y crecimiento de la estructura de grafeno [4].

Figura B5. Crecimiento sobre carburo de silicio.



Fuente: (Khel, 2013)

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LIU, Z; ZHOU, X. Graphene: energy storage and conversion applications. New York: CRC Press. 2014. ISBN 13: 978-1-4822-0375-2.
- [2] FERNÁNDEZ MERINO, M. J. Grafenos preparados por métodos químicos: características y aplicaciones. Asturias, España: Universidad de Oviedo, Tesis Doctoral, 2013.
- [3] KHEL, I. Hi-News.ru. Obtenido de Miracle Graphene Revolution En: <http://hi-news.ru/technology/chtivo-chudo-grafenovoj-revolyucii.html>. Rusia, 5 de febrero de 2013.
- [4] FERNÁNDEZ MERINO, M. J. Grafenos preparados por métodos químicos: características y aplicaciones. Asturias, España: Universidad de Oviedo, Tesis Doctoral, 2013.

ANEXO C.

REACTIVOS

Los reactivos empleados fueron suministrados por el Laboratorio de Espectroscopia Atómica Molecular (LEAM). La marca, pureza y fórmula de los reactivos se describen en la tabla 1

Tabla C1. Reactivos empleados

Reactivo	Pureza (%)	Marca	Fórmula
Grafito	Grado SP1	UCAR*	C
Ácido Sulfúrico	95-97% ACS	Merck	H ₂ SO ₄
Permanganato de potasio	Analítico ACS	Merck	KMnO ₄
Peróxido de hidrógeno	30% ACS	Merck	H ₂ O ₂
L (+) ácido ascórbico	99.9%	Baker	C ₆ H ₈ O ₆
Acetona	USP	Panreac	CH ₃ COCH ₃

*Union Caribe Corporation

ANEXO D.

PARÁMETROS EQUIPOS

PARAMETROS ULTRASONIDO

Procesador de ultrasonido Sonics Vibra Cell. Modelo VCX 750.

Tabla D1. Parámetros del tratamiento con ultrasonido para la dispersión de óxido de grafeno en agua.

PARÁMETRO	VALOR
Frecuencia	20 kHz
Amplitud	40%
Pulso On/Off	1:1 [S]
Tiempo	Variaciones para análisis
Diámetro de la sonda	19 mm

PARÁMETROS ESPECTROMETRO RAMAN

Se utilizó un espectrómetro Horiba Scientific LabRAM HR Evolution Raman Spectrometre de distancia focal 600 mm, con filtro para eliminar la radiación Rayleigh y resolución de 1 cm^{-1} . Se utilizó una potencia de 2.5 mW sobre la muestra con la finalidad de no producir aumento de temperatura.

PARÁMETROS DIFRACTOMETRO DE RAYOS X

La toma de datos de difracción se realizó con un difractómetro D8-AVANCE (BRUKER) con geometría DaVinci. Los parámetros están descritos en la tabla 2.

Tabla D2. Parámetros instrumentales para el análisis de materiales por DRX.

PARÁMETRO	DESCRIPCIÓN
Voltaje	40 kV
Corriente	30 mA
Rendija de divergencia	0.6 mm
Rendijas Soller primario	2.5°
Muestreo	0.01526° 2theta
Rango de medición	3.5-70° 2theta
Radiación	CuK α 1 (1.54059 Å)
Filtro	Níquel
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo de muestreo	0.4 segundos
Detector	Lineal LynxEye

PARÁMETROS EQUIPO SEM

Tabla D3. Características y parámetros equipo SEM.

Equipo	Phenom ProX-2015
Rango	10-800 nm
Kva	0.6 mm
Topografic	Full
Holder	Reductor de carga
Distancia trabajo	3.5 mm
Software identificación elementos	(Composición porcentual) ProSuite Elemen identification

ANEXO E.

PARAMETROS OBTENIDOS POR PRUEBA ADSORCION DE N₂

Tabla E1. Parámetros obtenidos prueba de adsorción de N₂

Área Superficial BET (m ² /g)	6,5317
C*	80,532061
Volumen de poro (Desorción) (cm ³ /g) (BJH)	0,046202
Diámetro promedio de poro (nm) (BJH) Adsorción-Desorción	31,8360 - 17,3358
t-Plot Área microporo (m ² /g)	0,9977
t-Plot superficie área externa (m ² /g)	5,5341

C* constante "C" método BET.

ANEXO F.

CAPACIDAD DE RESISTENCIA AL ESFUERZO DE LA ESPUMA DE GRAFENO.

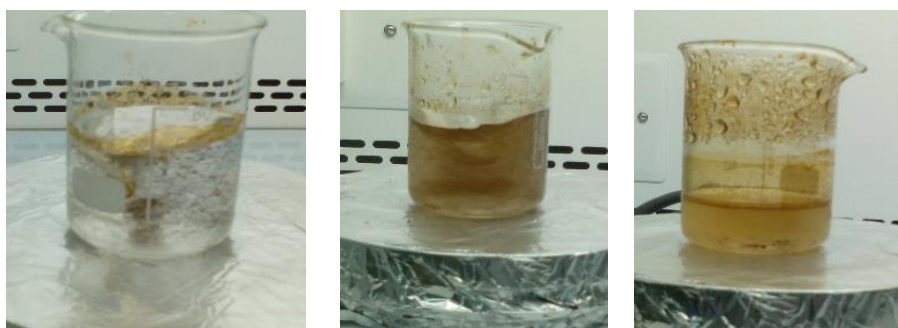
Figura F1. Capacidad resistencia esfuerzo de la espuma de grafeno.



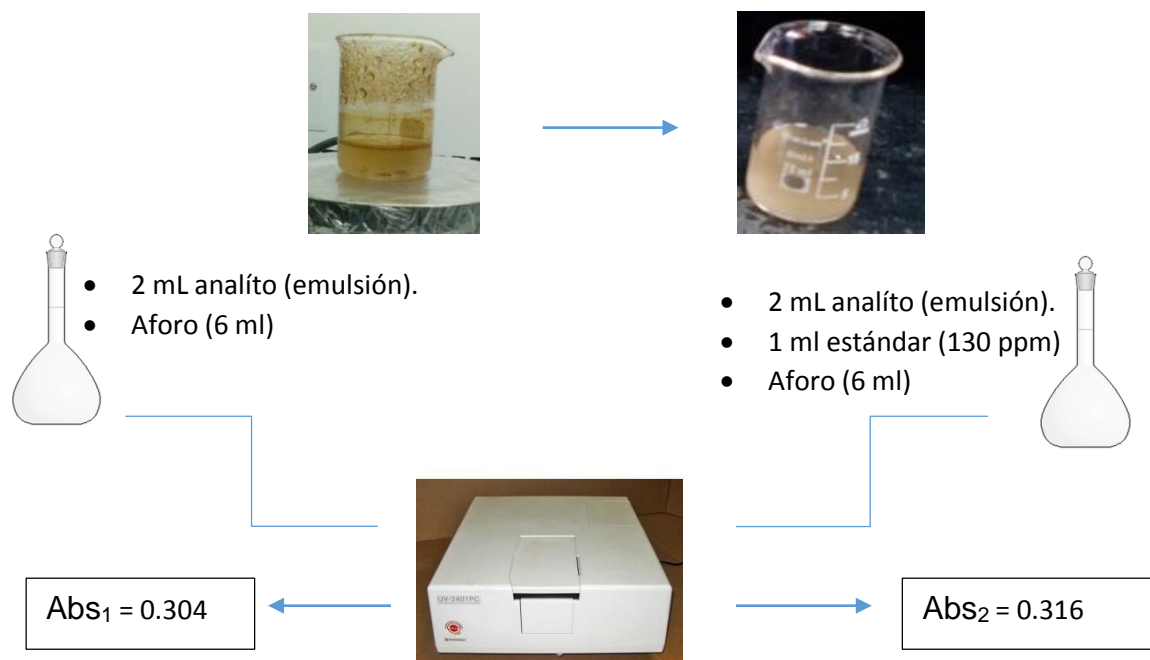
ANEXO G

EMULSIÓN DE CRUDO EN AGUA

Figura G1. Evolución de la emulsión agua/crudo con la agitación.



ESQUEMA DETERMINACIÓN CONCENTRACIÓN EMULSIÓN PATRÓN



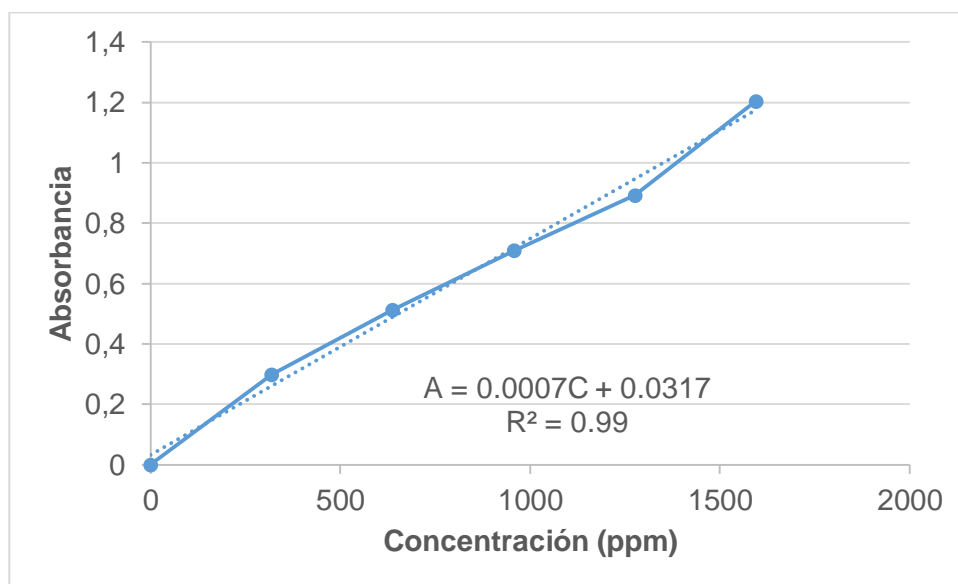
ANEXO H.

ABSORBANCIA DE EMULSIONES Y CURVA DE CALIBRACIÓN

Tabla H1. Absorbancia de emulsiones.

ABSORBANCIA INICIAL				
Patrón	Emulsión 1	Emulsión 2	Emulsión 3	Emulsión 4
1.204	0.299	0.513	0.709	0.873
ABSORBANCIA POSTERIOR INTRODUCCIÓN ESPUMA				
Patrón	Emulsión 1	Emulsión 2	Emulsión 3	Emulsión 4
0.044	0.038	0.039	0.039	0.039

Figura H1. Curva de calibración Absorbancia vs. Concentración.



ANEXO I.

PRUEBAS DE REMOCIÓN DE CRUDO, ACEITE COLOREDO Y SOLUCIÓN DE ANARANJADO DE METILO

Figura I1. Emulsión patrón y diluciones.

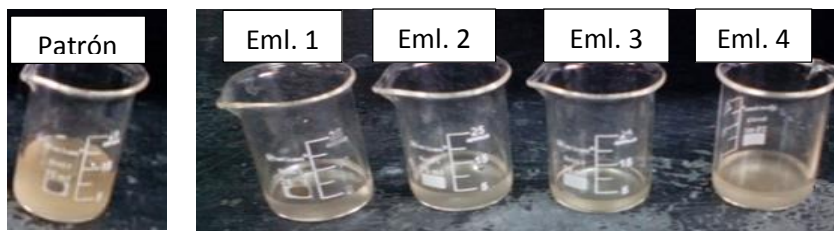


Figura I2. Emulsiones luego de retirado el crudo.

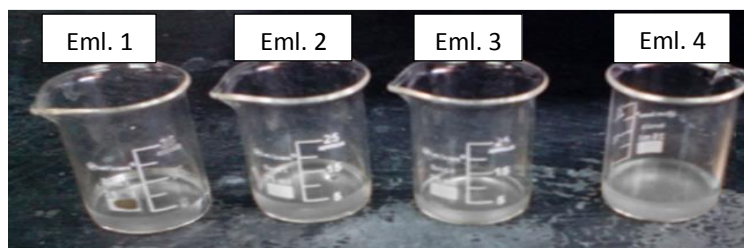


Figura I3. Remoción aceite mineral coloreado.

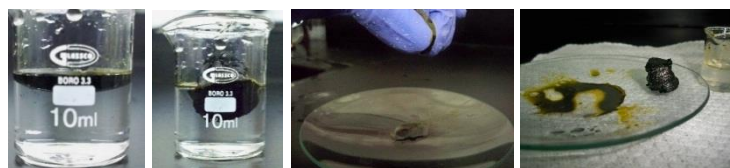


Figura I4. Remoción anaranjado de metilo (10 minutos).

